



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

U.F.R. : S. T.M.P.

Ecole Doctorale : E.M.M.A.

Formation Doctorale : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux.

## **THESE**

Présentée pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université Henri POINCARÉ, Nancy I**

En Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par

**Laurent ROYER**

# **ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'ALLIAGES BASE CHROME POUR APPLICATIONS À TRÈS HAUTE TEMPÉRATURE**

Soutenue le 21 Janvier 2009

### Membres du jury :

#### *Président :*

M. Sébastien CHEVALIER, Professeur, Institut Carnot de Bourgogne.

#### *Rapporteurs :*

M. Gérard MOULIN, Professeur, Université de Technologie de Compiègne.

M. François ROPITAL, Professeur, Institut Français du Pétrole.

#### *Examineurs :*

M. Georges BANCON, Directeur adjoint, Saint-Gobain PAM.

M. Christophe LIEBAUT, Directeur activité "Alliages & Transformation", Saint-Gobain SEVA, Chalon-sur-Saône.

M. Pierre STEINMETZ, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy.

M. Stéphane MATHIEU, Maître de Conférences, Université Henri Poincaré, Nancy.

---

*A la mémoire de mon père,*

*A ma mère et mes frères,*

*A Charlotte.*

*«On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres : mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison.»*

*Henri Poincaré*

---

---

## Remerciements

---

Mes premiers remerciements sont adressés à Monsieur Pierre STEINMETZ, directeur du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe dite « Corrosion ».

Je remercie Monsieur Sébastien CHEVALIER, Professeur à l'Institut Carnot de Bourgogne d'avoir présidé avec enthousiasme le jury de thèse.

Que Monsieur Gérard MOULIN, Professeur à Université de Technologie de Compiègne ainsi que Monsieur François ROPITAL, Professeur à l'Institut Français du Pétrole trouvent dans ces quelques mots ma profonde gratitude pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse.

Cette thèse découle du partenariat qui, depuis de nombreuses années, lie le laboratoire et Saint-Gobain SEVA. J'exprime envers Messieurs Georges BANCON, ancien PDG de SEVA ainsi que Christophe LIEBAUT, Directeur de l'activité « alliages et transformation » ma profonde reconnaissance pour avoir participé à toutes les étapes de mes travaux, de leur genèse à leur terme.

Je ne saurais oublier Monsieur Stéphane MATHIEU qui m'a habilement guidé, conseillé et soutenu pendant presque quatre années. Merci à toi !

Merci à Ludo qui m'a bien aidé durant son séjour au laboratoire ainsi qu'à Adel (« Gros »), fidèles parmi les fidèles.

Merci à tous les membres des Services Communs de Diffraction des Rayons X (Jean-Paul, Léo, Hilaire, Pascal, Ghouti) et de Microscopie Electronique et de Microanalyse (Sandrine, Alain, Yohann, Jafar) ; j'aurai une pensée pour Jacqueline.

Merci à Patrice BERTHOD, Christophe RAPIN, Lionel ARANDA, Renaud PODOR pour leurs divers conseils qui furent très précieux.

Merci à Stéphane KNITTEL pour sa participation à quelques manip', Grég, Pierrick, Mimi, Quentin, et à tous mes collègues qui sont déjà partis du laboratoire (Ferhath, Tewfik, Hichem, Flo, ...) et tous ceux qui doivent encore y passer quelques bons moments habilement soutenus par la bonne humeur qui règne autour d'un (bon ?) café !

---

---

# Sommaire

---

<b>INTRODUCTION GENERALE ET PROBLEMATIQUE .....</b>	<b>1</b>
I. GENERALITES .....	1
II. LES ASSIETTES DE FIBRAGE - PROBLEMATIQUE .....	1
III. CONTEXTE DE L'ETUDE .....	3
<b>CHAPITRE 1.    ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU CHROME ET DES ALLIAGES BASE CHROME 6</b>	<b>6</b>
I. GENERALITES ET PROPRIETES PHYSIQUES DU CHROME .....	6
II. PROPRIETES MECANIQUES DU CHROME ET DE SES ALLIAGES .....	7
II.1 <i>Cas du chrome pur</i> .....	7
II.1.1 Constantes d'élasticité et résistance mécanique à température ambiante .....	7
II.1.2 Le chrome et la ductilité à basse température.....	8
II.1.3 Propriétés mécaniques à haute température. ....	9
II.2 <i>Cas des alliages base chrome</i> .....	9
II.2.1 Addition d'éléments visant à ductiliser le chrome à basse température .....	9
II.2.2 Renforcement à haute température .....	12
III. COMPORTEMENT EN OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE DES ALLIAGES CHROMINE FORMEUR .....	16
III.1 <i>Aspects généraux</i> .....	16
III.1.1 Stabilité thermodynamique .....	17
III.1.2 Le rapport de Pilling et Bedworth .....	17
III.1.3 Coefficients de dilatation .....	18
III.1.4 Mécanismes de croissance de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	18
III.1.5 Contraintes de croissance au sein de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	19
III.1.6 Nitruration du chrome à haute température .....	20
III.1.7 Oxydation de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en CrO <sub>3</sub> .....	21
III.1.8 Influence de la vapeur d'eau .....	21
III.1.9 Influence des éléments « actifs » .....	22
III.2 <i>Comportement en oxydation à l'air des alliages base chrome</i> .....	23
III.2.1 Alliages renforcés par solution solide Cr-W-Mo.....	23
III.2.2 Alliages Cr-Ni-Al.....	25
III.2.3 Alliages Cr-Cr <sub>2</sub> X.....	26
IV. RESISTANCE A LA CORROSION PAR LES FONTES DE VERRE.....	27
IV.1 <i>Cas du chrome</i> .....	27
IV.2 <i>Cas des alliages base chrome</i> .....	29
IV.3 <i>Comportement du tantale en milieu sels fondus</i> .....	29
V. CONCLUSION .....	30

---

<b>CHAPITRE 2.     METHODES D'ELABORATIONS ET DE CARACTERISATIONS.....</b>	<b>31</b>
I. SYNTHESES .....	31
I.1 <i>Matières premières.</i> .....	31
I.2 <i>Le four à induction (LCSM).</i> .....	31
I.2.1   Appareillage .....	31
I.2.2   Méthode.....	32
I.2.3   Modification du montage initial.....	32
I.3 <i>Fusion par arc électrique</i> .....	34
I.3.1   Fusion avec le four du LCSM .....	34
I.3.2   Fusion par arc électrique (ONERA).....	34
II. OUTILS DE CARACTERISATION THERMIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE.....	34
II.1 <i>Analyse Thermique Différentielle (ATD)</i> .....	34
II.2 <i>Diffraction des Rayons X (DRX)</i> .....	35
II.3 <i>Observations microscopiques</i> .....	36
II.3.1   Préparation des sections polies.....	36
II.3.2   Microscopie optique .....	36
II.3.3   Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	36
II.4 <i>La microsonde électronique de Castaing</i> .....	36
III. ESSAIS D'OXYDATION .....	37
III.1 <i>Oxydation isotherme</i> .....	37
III.1.1   Essais thermogravimétriques .....	37
III.1.2   Protocole expérimental.....	38
III.1.3   Contribution de la volatilisation de la chromine .....	39
III.1.4   Essais isothermes en four.....	41
III.2 <i>Oxydation cyclique</i> .....	41
IV. ESSAIS MECANQUES .....	42
IV.1 <i>Essais de microdureté Vickers</i> .....	42
IV.2 <i>Essais de fluage 3 points</i> .....	43
V. ESSAIS DE CORROSION EN MILIEU « VERRE FONDU » .....	44
V.1 <i>Composition des verres</i> .....	44
V.2 <i>Essais d'immersion</i> .....	45
V.3 <i>Essais d'immersion couplés aux mesures électrochimiques</i> .....	45
V.3.1   Montage expérimental.....	45
V.3.2   Electrodes utilisées.....	46
V.4 <i>Méthodes électrochimiques</i> .....	47
V.4.1   Suivi du potentiel de corrosion et mesure de résistance de polarisation (Méthode de Stern-Geary) .....	47
V.4.2   Tracé des courbes intensité-potentiel.....	48
<b>CHAPITRE 3.     COMPORTEMENT DU CHROME EN OXYDATION A L'AIR A 1300°C.....</b>	<b>49</b>

---

I. COMPORTEMENT DU CHROME EN OXYDATION A L'AIR A 1300°C .....	49
II. METHODOLOGIE.....	51
III. RESULTATS DES ESSAIS D'OXYDATION/NITRURATION SUR CHROME PUR A 1300°C .....	52
<i>III.1 Nitruration du chrome à 1300°C sous N<sub>2</sub> (1 atm)</i> .....	52
<i>III.2 Influence d'une couche de chromine formée au préalable sur la vitesse de nitruration</i> .....	54
<i>III.3 Influence d'une couche de chromine formée par préoxydation (sans contraintes thermomécaniques) sur la nitruration</i> .....	56
IV. DISCUSSION – CONCLUSION PARTIELLE SUR LE COMPORTEMENT EN OXYDATION DU CHROME A 1300°C.....	57
V. MODIFICATION DU COMPORTEMENT EN OXYDATION DU CHROME PAR AJOUT DE SILICIUM .....	59
<i>V.1 Compositions et résultats des synthèses</i> .....	61
<i>V.2 Résistance à l'oxydation des alliages binaires Cr-Si en conditions isothermes à 1300°C.</i> .....	62
V.2.1 Résultats des essais thermogravimétriques.....	62
V.2.2 Oxydation en four tubulaire.....	65
<i>V.3 Influence du silicium sur la tenue à l'oxydation en conditions cycliques.</i> .....	66
<i>V.4 Discussion - Conclusion : Effet du silicium sur l'oxydation du chrome à haute température</i> .....	72
<b>CHAPITRE 4.    SELECTION D'UNE FAMILLE D'ALLIAGES BASE CHROME .....</b>	<b>74</b>
I. RESULTATS DES ELABORATIONS.....	74
<i>I.1 Alliages Cr-W-Mo durcis en solution solide</i> .....	74
I.1.1 Compositions des alliages .....	74
I.1.2 Evaluation des températures de liquidus et de solidus.....	75
I.1.3 Résultats des synthèses au LCSM.....	76
I.1.4 Résultats des synthèses à l'ONERA .....	77
I.1.5 Evolution microstructurale.....	78
<i>I.2 Alliages Cr-Ni-Al durcis par précipitation</i> .....	80
I.2.1 Compositions des alliages .....	80
I.2.2 Microstructure des alliages bruts.....	80
I.2.3 Evolution microstructurale après recuit.....	82
<i>I.3 Alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta durcis par précipitation</i> .....	83
I.3.1 Compositions des alliages .....	83
I.3.2 Caractérisation des échantillons bruts .....	83
I.3.3 Traitement thermique des alliages Cr-Ta à 1300°C.....	85
II. TENUE A L'OXYDATION A L'AIR DES ALLIAGES BASE CHROME.....	86
<i>II.1 Alliages Cr-W-Mo</i> .....	86
II.1.1 Alliages Cr-WMo élaborés au LCSM .....	86
II.1.2 Influence de l'augmentation de la teneur en chrome et d'ajout de Pt et Pd sur le comportement en oxydation des alliages Cr-WMo élaborés au LCSM.....	88
II.1.3 Alliages Cr-WMo élaborés à l'ONERA.....	89
II.1.4 Influence de l'ajout de Pd sur le comportement en oxydation de l'alliage Cr-WMo élaboré à l'ONERA .....	90
<i>II.2 Alliages Cr-Ni-Al</i> .....	92

II.2.1	Influence de la teneur en Ni et Al sur le comportement en oxydation .....	92
II.2.2	Influence de la température sur le comportement en oxydation de l'alliage Cr-8%Ni-8%Al (at.%) .....	94
II.3	<i>Alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta</i> .....	96
II.3.1	Oxydation isotherme à 1300°C.....	96
II.3.2	Influence d'un traitement thermique sur l'oxydation isotherme de l'alliage Cr-9 wt.%Ta à 1300°C .....	97
III.	DISCUSSION ET CHOIX DE LA MEILLEURE FAMILLE D'ALLIAGE.....	98
<b>CHAPITRE 5.</b>	<b>OPTIMISATION DES ALLIAGES CR-CR<sub>2</sub>TA : ETUDE MICROSTRUCTURALE ET</b>	
<b>CARACTERISATION MECANIQUE .....</b>	<b>103</b>	
I.	ADDITION DE SILICIUM .....	103
I.1	<i>Microstructure des alliages à l'issue de leur élaboration</i> .....	104
I.2	<i>Microstructure des alliages après recuit à 1300°C</i> .....	105
II.	ALLIAGES CR-TA-ZR ET CR-TA-ZR-SI .....	107
II.1	<i>Structure des alliages bruts</i> .....	108
II.2	<i>Microstructure des alliages à l'issue d'un recuit à haute température</i> .....	109
III.	ALLIAGES RENFORCES PAR MO OU W .....	110
III.1	<i>Alliages bruts d'élaboration</i> .....	111
III.1.1	Additions de Mo, W et Ni à une base Cr-9wt.%Ta-1,5wt.%Si.....	111
III.1.2	Modifications des teneurs en Mo et Si.....	114
III.2	<i>Effet d'un traitement de revenu à 1300°C</i> .....	114
III.2.1	Evolution structurale des alliages.....	115
III.2.2	Evolution cristallographique des alliages CrTa1 et CrTa4.....	116
III.2.3	Etude du vieillissement à haute température d'alliages CrTa1 et CrTa3.....	118
IV.	PROPRIETES MECANQUES DES ALLIAGES CR-CR <sub>2</sub> TA .....	122
IV.1	<i>Essais de dureté Vickers à température ambiante</i> .....	122
IV.2	<i>Comportement des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta en flexion trois points à haute température</i> .....	124
IV.2.1	Influence de l'état métallurgique des alliages.....	124
IV.2.2	Influence de la contrainte appliquée sur la vitesse de déformation des alliages Cr-Ta-Si à 1250°C .....	125
IV.2.3	Influence de la température sur la déformation des alliages Cr-Ta-Si .....	125
IV.2.4	Influence de l'ajout de Mo (alliages CrTa1) à 1200°C sous une charge de 31 MPa .....	126
IV.2.5	Influence de W (alliages CrTa4) à 1200°C sous 31 puis 45MPa .....	127
V.	DISCUSSION – CONCLUSION .....	127
<b>CHAPITRE 6.</b>	<b>COMPORTEMENT DES ALLIAGES CR-CR<sub>2</sub>TA EN OXYDATION A L'AIR ET EN</b>	
<b>CORROSION PAR LE VERRE.....</b>	<b>131</b>	
I.	ETUDE DU COMPORTEMENT EN OXYDATION A L'AIR .....	131
I.1	<i>Effet des éléments d'addition sur le comportement en oxydation isotherme</i> .....	131
I.1.1	Influence du silicium .....	131
I.1.2	Influence du zirconium.....	133
I.1.3	Influence d'additions de Mo et W sur le comportement en oxydation d'alliages Cr-Ta-Si .....	136

---

I.1.4	Influence du Nickel (alliages CrTa5) .....	139
I.1.5	Influence de l'addition d'éléments actifs .....	139
I.2	<i>Faciès d'oxydation observés après des expositions de longue durée durant les essais de fluage trois points</i> 139	
I.2.1	Alliages ternaires Cr-Ta-Si.....	140
I.2.2	Alliages CrTa1 et CrTa4.....	141
I.3	<i>Essais d'oxydation en conditions cycliques</i> .....	141
I.3.1	Influence de la température sur l'oxydation cyclique des alliages CrTa1.....	141
I.3.2	Essais d'oxydation cyclique selon le protocole SEVA .....	143
I.4	<i>Discussion/Conclusions de l'étude du comportement en oxydation à l'air</i> .....	148
II.	ESSAIS DE CORROSION PAR LES FONTES DE VERRE .....	149
II.1	<i>Essais d'immersions</i> .....	150
II.1.1	Alliage binaire Cr-9 wt.%Ta .....	150
II.1.2	Alliages CrTa1, CrTa2 et TaTiC4 .....	153
II.2	<i>Essais électrochimiques en milieux silicates fondus</i> .....	157
II.2.1	Suivis de potentiel et mesures de $R_p$ .....	157
II.2.2	Tracé des courbes Intensité-Potentiel.....	158
II.2.3	Effet d'une préoxydation .....	159
II.3	<i>Discussion</i> .....	161
	<b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>164</b>
	<b>ANNEXES .....</b>	<b>167</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>174</b>
	<b>COMPOSITIONS ATOMIQUES DES DIFFERENTS ALLIAGES ETUDIES.....</b>	<b>181</b>
	<b>COMPOSITIONS MASSIQUES DES DIFFERENTS ALLIAGES ETUDIES.....</b>	<b>181</b>

---

## *Introduction générale et problématique*

---

### ***I. Généralités***

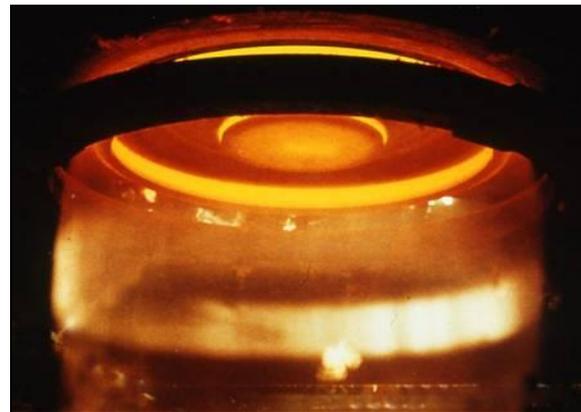
L'élaboration du verre nécessite d'atteindre des températures très importantes afin d'en fondre les différents constituants. L'industrie verrière est ainsi utilisatrice de matériaux haute température susceptibles d'être employés parfois au-delà de 1300°C, comme dans le cas des filières, des agitateurs ou des électrodes de fusion par exemple.

A de rares exceptions près, les matériaux céramiques dont certains peuvent être résistants à la corrosion par le verre ou à l'oxydation à des températures excédant 1200°C, sont toutefois proscrits du fait de leurs mauvaises propriétés mécaniques à chaud (cas des pièces tournantes par exemple). De tels matériaux sont destinés préférentiellement à la fabrication de pièces de fours, en particulier sous la forme de briquetages. Les superalliages base nickel ou base cobalt résistants au verre ne peuvent plus être utilisés à ces températures en raison de la proximité du solidus et de la solubilisation des renforts de carbure dans la matrice.

Ainsi, à l'heure actuelle, au-delà de 1300°C, seule l'utilisation des métaux et alliages précieux permet de satisfaire les contraintes en température, en corrosion ainsi qu'en maintien structural requises, avec les immobilisations financières qu'elle entraîne.

### ***II. Les assiettes de fibrage - problématique***

Parmi les différentes pièces employées en milieu verrier, les assiettes de fibrage sont sans doute celles qui subissent les conditions d'utilisation les plus sévères (Figure 1). Leur partie interne est en contact avec le verre en fusion tandis que leur partie externe est soumise à une importante dégradation en raison de la proximité de brûleurs à gaz. A cela s'ajoute une rotation de plusieurs milliers de tours par minutes qui nécessite des caractéristiques en fluages optimales.



*Figure 1 : Assiette de fibrage en cours d'utilisation*

Les assiettes de fibrages produisent différentes laines de verre dont les applications sont multiples ; citons entre autre l'isolation thermique et phonique des bâtiments, les fibres de renforts dans les textiles, les revêtements décoratifs dans l'habitat. Elles peuvent également

être mêlées à d'autres matériaux (bois, plastiques) pour réaliser des composites pour coques de bateau, réservoirs et citernes, sanitaires, tuyauterie, échelles,... Selon les propriétés voulues, la composition du verre ainsi que le mode de production varient. Les fibres longues sont produites à l'aide de filières en platine. Ces fibres sont de 5 à 24  $\mu\text{m}$  de diamètre et les vitesses d'étirage sont de 12 à 30  $\text{m}\times\text{s}^{-1}$ . Les fibres pour l'isolation sont obtenues par centrifugation d'un filet de verre tombant dans une pièce nommée panier puis passent à travers une assiette tournant à plusieurs milliers de tours par minute, selon le procédé TEL décrit en Annexe 1. Ces fibres ont un diamètre d'environ 3  $\mu\text{m}$ , et la production journalière d'une filière dépasse la dizaine de tonnes.

Pendant son utilisation, l'assiette de fibrage se déforme : les traits noirs de la Figure 2 (a) représentent le profil résultant. Le diamètre des trous augmente (jusqu'à +0,5 mm), certains finissent par se rejoindre. Par ailleurs des fissures apparaissent (Figure 2 (b)). Les trous situés le plus haut dans la bande subissent une attaque plus forte (température plus élevée) et un bombage de la bande peut survenir comme le montre la Figure 2 (a). L'assiette doit être remplacée quand la qualité des fibres produites ne correspond plus au cahier des charges.

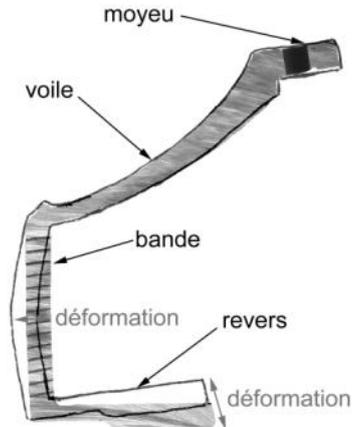
(a) *Vue en coupe d'une assiette de fibrage*(b) *Fissuration de la bande d'une assiette*

Figure 2 : (a) vue en coupe d'une assiette avant (assiette pleine) et après utilisation (trait noir) et (b) fissuration dans la bande d'une assiette après fonctionnement

Les déformations et les fissurations des assiettes de fibrage sont dues aux contraintes qu'elles doivent subir tout au long de leur utilisation :

- **Les sollicitations mécaniques** : en fonctionnement, les assiettes tournent à très grande vitesse, la force centrifuge ainsi créée forçant le verre à sortir sous forme d'une multitude de fibres. En effet, les diamètres des assiettes sont de 200, 300, 400, 600 ou 800 mm et plus ce diamètre est grand, plus la contrainte interne dans l'assiette augmente : elle peut

atteindre environ 50 MPa en raison également de la masse volumique importante du matériau (environ  $9 \text{ g}\times\text{cm}^{-3}$ ). Ceci entraîne la déformation de l'assiette par fluage (Figure 2 (a)).

- **Les sollicitations thermiques :** les températures d'utilisation des assiettes de fibrage sont actuellement comprises entre 1050°C et 1200°C selon le type de fibrage. 1200°C est une valeur très élevée pour un superalliage, le matériau constitutif se trouvant à une centaine de degrés seulement de son point de début de fusion. D'autre part, durant le processus de fibrage, l'assiette est soumise à des évolutions thermiques pouvant être brutales : l'essentiel du temps d'utilisation est passé à température de fibrage mais plusieurs retours à des températures plus faibles peuvent se produire. Un premier cas correspond à une rupture d'approvisionnement en verre. Le verre en fusion représente en effet une part importante de l'apport calorifique nécessaire au maintien en température de l'assiette, un complément étant apporté par un système d'induction. Enfin, le brûleur annulaire a pour rôle d'étirer les fibres mais aussi d'ajuster la température. Un palier de température vers 800°C est possible en cas de rupture d'approvisionnement. Un second cas est lié à une panne mécanique, entraînant un arrêt d'urgence et donc un retour rapide à la température ambiante.
- **Les sollicitations chimiques :** le matériau constitutif métallique de l'assiette de fibrage est exposé à l'oxydation par les gaz chauds (air + autres gaz provenant des brûleurs) et à la corrosion par le verre fondu.

Pour le fibrage d'autres verres à 1050°C, la durée de vie de l'assiette de fibrage est limitée par des problèmes d'oxydation, la pièce étant alors "surdimensionnée" mécaniquement. En revanche, avec l'accroissement de la température, le problème de la résistance mécanique des alliages réapparaît et devient le facteur limitant d'une utilisation plus longue de l'assiette.

### **III. Contexte de l'étude**

Saint-Gobain est l'un des principaux fournisseurs de laine de verre dans le monde. Le développement de nouveaux matériaux à usage verrier pour la très haute température est donc un point vital pour la pérennité de cette position parmi les leaders. Dans ce sens, Saint-Gobain et sa filiale Saint-Gobain SEVA ont entrepris il y a une quinzaine d'années un partenariat avec le LCSM pour développer de nouveaux superalliages répondant au cahier des charges défini. Outre leur réfractarité, ils doivent être capables de résister à la fois à l'oxydation à l'air et à la corrosion par les milieux fondus (sels, verre) à des températures excédant 1300°C.

Compte tenu de ce qui vient d'être évoqué, ils doivent par ailleurs présenter de bonnes caractéristiques mécaniques à ces très hautes températures.

La résistance chimique en milieu verre fondu est conditionnée par la formation d'une couche d'oxyde protectrice compacte et adhérente au substrat. Parmi les oxydes stables à haute température, susceptibles d'assurer cette protection, on peut se focaliser dans une première approche sur les oxydes stœchiométriques réfractaires comme l'alumine, la chromine ou la silice. Des trois, l'alumine et la silice semblent présenter le plus grand intérêt du point de vue de leur cinétique de croissance. Leur emploi est toutefois à exclure pour l'application envisagée, compte tenu de leur trop grande solubilité dans le verre fondu. En définitive, malgré une cinétique de croissance plus rapide que celle de l'alumine ou de la silice, la chromine  $Cr_2O_3$  est le seul oxyde « stœchiométrique » intéressant pour une application en contact avec le verre fondu, du fait de sa relativement faible solubilité dans ce milieu.

Obtenir un nouveau produit d'isolation compatible avec les normes de résistance au feu les plus exigeantes a poussé Saint-Gobain à lancer le projet Ultimate au début des années 1990. Ce dernier vise à coupler les avantages des laines de roches (peu onéreuses, présentant une bonne résistance à haute température et à la corrosion aqueuse, une température de transition vitreuse élevée) et des laines de verres (bien calibrées, légères et ayant de bonnes propriétés mécaniques) en un seul et même produit.

La réalisation d'un tel produit nécessite la mise au point d'un verre à haut point de fusion qui doit en conséquence être fibré à plus haute température que les laines de verre traditionnelles. Cet accroissement en température a rendu inaptes les alliages traditionnellement employés pour le procédé TEL (Annexe 1) et a nécessité la mise au point de nouvelles nuances. Ce sont des superalliages base cobalt de fonderie sont utilisés aujourd'hui comme matériaux constitutifs des assiettes de fibrage des procédés TEL et Ultimate sur les sites de production où l'assiette finit par périr par déformation mécanique. Le cadre actuel d'utilisation des assiettes de fibrage au sein d'Ultimate se situe aux environs de 1200°C, température qui pourrait être portée à 1300°C avec un alliage adapté, ce qui améliorerait les rendements.

Depuis octobre 2003, la fabrication des produits Ultimate a débuté à l'usine Isover de Lübz en Allemagne pour s'établir à plus de 10 000 tonnes en 2006. Elle a été rendue possible par l'emploi successivement des alliages BCo84 puis des alliages mis au point par Michon nommés TaTiC4 [1]. Derrière cette appellation se cache un superalliage base cobalt à renforcement par carbures mixtes de tantale-titane intergranulaires et intragranulaires (ces

derniers étant obtenus grâce à un traitement thermique). Même si cet alliage présente des propriétés à très haute température meilleures que celles de l'alliage base cobalt BCo69 utilisé actuellement pour le fibrage à 1050°C du verre C3 sodocalcique, la durée de vie moyenne d'une assiette reste relativement limitée (de l'ordre de la centaine d'heures de fonctionnement). La ruine des assiettes intervient en raison notamment d'une déformation incompatible avec la poursuite du fibrage et de la formation d'importantes fissures dans la bande.

L'objectif des travaux présentés ici vise à élaborer un nouvel alliage qui puisse s'affranchir des limites en température des actuels base cobalt dont le réseau de carbures eutectique ne parvient pas à assurer des propriétés mécaniques compatibles avec un emploi prolongé à des températures voisines de 1250°C et plus, et qui garderait par conséquent ses bonnes propriétés mécaniques initiales plus longtemps. Pour ce faire, compte tenu des différents points évoqués et au regard d'études antérieures menées au laboratoire [1-4], nous nous sommes intéressés à la préparation et à la caractérisation d'alliages chromine formeurs, et plus précisément d'alliages à base de chrome élaborés par fusion afin d'être en continuité avec les procédés de fabrications actuellement employés à Saint-Gobain SEVA.

Le premier chapitre de ce mémoire décrit les principales propriétés du chrome et de ses alliages au travers des travaux antérieurs effectués au laboratoire et des données bibliographiques disponibles. Il recense les différents problèmes rencontrés et décrit les principaux objectifs de ce travail de recherche. Les différents appareils et techniques mis en œuvre pour mener à bien ce travail sont présentés au sein du Chapitre 2. Le Chapitre 3 présente les résultats de l'étude du comportement du chrome lorsqu'il est placé à 1300°C sous diverses atmosphères et traite de l'impact d'un élément d'alliage sur ces phénomènes. Les différentes familles d'alliages initialement retenues sont présentées en détail au Chapitre 4 qui montre les microstructures obtenues, ainsi que les comportements en oxydation. Après cette étape de sélection, une seule famille d'alliage est retenue et son optimisation présentée au Chapitre 5. Après avoir présenté les principaux résultats des différentes nuances testées, le Chapitre 6 traite des mécanismes d'oxydation et de corrosion par les silicates fondus des nuances optimisées.

---

# Chapitre 1. Etude bibliographique du chrome et des alliages base chrome

## *I. Généralités et propriétés physiques du chrome*

L'étymologie du mot « chrome » remonte au grec « chroma » qui signifie couleur. En 1797, N. L. Vauquelin produit l'oxyde de chrome ( $CrO_3$ ) en mélangeant de la crocoïte ( $PbCrO_4$ ) avec de l'acide chlorhydrique [5]. Un an plus tard, il isole le chrome métallique en chauffant l'oxyde précédent dans un four à charbon [6]. Le chrome est aujourd'hui obtenu par métallurgie extractive, principalement à partir de chromite de formule  $(Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)_2O_4$  dont les teneurs en oxyde  $Cr_2O_3$  varient entre 15 et 65 %. Trois voies d'obtention du métal sont possibles : deux voies électrolytiques et une par aluminothermie [7].

Le chrome est un élément de la première série des métaux de transition. Il présente de nombreux isotopes allant du chrome  $^{49}Cr$  à  $^{56}Cr$ , l'isotope 52 en étant le principal. La configuration électronique du chrome est  $[Ar].3d^5.4s^1$ , ses principaux états ioniques sont  $+II$ ,  $+III$  et  $+VI$ . On notera que l'exposition au chrome  $+VI$  se révèle extrêmement toxique et en limite l'usage [7] : ulcérations, hépatites, lésions rénales, conjonctivites voire développements de cancers sont autant de pathologies qui peuvent être associées à des contacts prolongés avec les composés hexavalents du chrome ( $Cr^{+VI}$ ) [8].

Le chrome est surtout employé dans la fabrication des aciers. A haute pureté, il est principalement utilisé dans l'élaboration des superalliages base nickel et cobalt où il est incorporé à hauteur de 20% massique afin de leur conférer leur résistance vis-à-vis des atmosphères oxydantes et/ou corrosives tout en participant au renfort mécanique.

Le chrome adopte une structure cristalline cubique centrée ( $Im-3m$ ), comme tous les éléments du groupe 6 (Cr, Mo, W) (Tableau 1). Sa compacité, par conséquent plus faible que celle du nickel ( $C.F.C.$ ) a pour effet une masse volumique de 7,14 soit 20 % inférieure à celle du nickel. Son module d'Young vaut 296  $GPa$  contre 214 pour Ni. Il partage avec le vanadium la température de fusion la plus élevée (1875°C) de tous les éléments de la première série des métaux de transition. Par contre, il possède une forte pression de vapeur (990  $Pa$  à 2130  $K$  [9]) qui interdit de l'utiliser ou d'effectuer des traitements thermiques sous vides.

Tableau 1 : Comparatif des propriétés physiques des principaux éléments constitutifs des superalliages base Ni et Co

Caractéristique	Cr	Co	Ni
Numéro atomique	24	27	28
Configuration électronique	$[Ar].3d^5.4s^1$	$[Ar].3d^7.4s^2$	$[Ar].3d^8.4s^2$
Masse atomique	51,996	58,9332	58,6934
Température de fusion	1875°C	1495°C	1455°C
Masse volumique	7,14 $g \times cm^{-3}$	8,90 $g \times cm^{-3}$	8,91 $g \times cm^{-3}$
Structure cristalline	Cubique centrée ( $Im-3m$ )	Hexagonal compact ( $P6_3/mmc$ )	Cubique faces centrées ( $Fm3m$ )
Paramètre de maille	0,2883 nm	a = 0,2507 nm c = 0,4069 nm	0,3524 nm
Valences indiquées	2, 3, 6	2, 3, 4, 6	2, 3, 4
Rayon atomique	0,128 nm	0,135 nm	0,135 nm
Rayon covalent	0,118 nm	0,126 nm	0,121 nm
Coefficient de dilatation linéaire $\alpha$	$6,2 \times 10^{-6} K^{-1}$	$13,0 \times 10^{-6} K^{-1}$	$13,4 \times 10^{-6} K^{-1}$

## II. Propriétés mécaniques du chrome et de ses alliages

### II.1 Cas du chrome pur

#### II.1.1 Constantes d'élasticité et résistance mécanique à température ambiante

Les valeurs des constantes élastiques du chrome et du superalliage AM1 (base nickel) sont résumées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Modules d'élasticité du chrome et du superalliage AM1 à différentes températures

	$E_{100}$ (GPa)	$E_{110}$ (GPa)	$E_{111}$ (GPa)
$T = 293K$ [10]	331	268	251
$T = 500K$ [11]	318,5	262	247
AM1 à $T = 273K$ [12]	129,5	233	318

Comparativement à un superalliage base nickel comme l'AM1, qui a un module d'Young très anisotrope, ou aux éléments purs Nickel ou Cobalt (Tableau 3), le chrome présente un module d'Young quasiment isotrope ; sa valeur est relativement élevée. Ceci peut être un avantage dans la mesure où, pour une contrainte imposée (liée à la force centrifuge sur pièce mobile par exemple), la déformation élastique sera relativement faible. D'un autre côté, si c'est la

déformation qui est imposée (cas de déformation liée à un gradient de température par exemple), la contrainte associée sera élevée.

Tableau 3 : Comparatif des propriétés mécaniques des principaux éléments constitutifs des superalliages base Ni et Co

<b>Caractéristique</b>	<b>Cr</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
<b>Dureté Vickers</b>	131	75	253
<b>Module d'Young (GPa)</b>	289	209	214
<b>Limite élastique (MPa)</b>	362	225	59
<b>Résistance à la rupture (MPa)</b>	413	-	317

### II.1.2 Le chrome et la ductilité à basse température

En dessous de sa température de transition ductile-fragile ou DBTT (Ductile-Brittle Transition Temperature), le chrome présente une rupture fragile. Lorsque le chrome est de pureté commerciale (0,3% d'impuretés dont 30ppm N, 500 ppm O et 200ppm C), cette température serait de l'ordre de 150°C [13]. Elle se situe entre 220°C et 300°C pour du chrome DUCROPUR préparé par métallurgie des poudres (pureté de 99,97% avec 19 ppm N, 51 ppm C, 40 ppm O, 2 ppm H) [14-16] et vers -40°C pour du chrome électrolytique de grande pureté [17]. Par conséquent, le chrome commercial est dans son domaine fragile lors de son usinage avec les risques de rupture inhérents à cet état.

Cette fragilité prononcée n'est toutefois pas une propriété intrinsèque du chrome. Comme l'a démontré Wain et ses collaborateurs au milieu des années 1950 [18-20], de nombreux paramètres sont appelés à influencer sur cette température :

- Ainsi, elle serait liée à la présence, à l'état de traces, d'oxygène, de soufre, d'hydrogène et principalement d'azote [17, 21-23]. Ce dernier élément présente à haute température une solubilité importante dans le chrome (4,4 at.% à 1640°C [24]), qui diminue avec la température et conduit à la formation de précipités, principalement aux joints de grains [25]. Les éléments interstitiels tendraient à réduire la mobilité des dislocations en formant des nuages de Cottrell [21, 22] ce qui s'accompagnerait d'une augmentation de la DBTT [26]. Il est donc important que le métal soit aussi pur que possible, soit par affinage, soit par addition d'un élément qui captera ce type d'impuretés (Ce, La, Hf, Th, Ti,...) [25, 27].
- L'état de surface du chrome est également un facteur important puisque la présence d'entailles entraîne une fissuration prématurée. Le chrome sera ductile à température

ambiante (pour peu que la pureté du matériau soit correcte) si sa surface est exempte de défauts [17].

- Un autre point influençant la DBTT réside dans la microstructure intrinsèque de l'échantillon. Plus les grains sont petits, plus la température de transition est élevée.
- Enfin, Wadsack a étudié l'influence d'une pré-déformation sur la ductilité du chrome [14, 28]. D'après cet auteur, de faibles pré-déformations pratiquées au-delà de la température de transition ductile-fragile (350-400°C) rendraient le chrome ductile à température ambiante (en flexion et compression) par formation de nouvelles dislocations mobiles. Toutefois, une microstructure plus fine apparaît lors du traitement des pièces, ce qui pourrait en partie expliquer les résultats. De même, une exposition à haute température entraînerait une augmentation de la taille des grains couplée à une diminution du nombre de dislocations ce qui annulerait les effets de ce traitement.

### II.1.3 Propriétés mécaniques à haute température.

La résistance mécanique du chrome est typique d'un métal cubique centré : elle décroît rapidement lorsque la température s'élève pour atteindre un plateau (Figure 3). A haute température, la résistance mécanique du chrome est insuffisante (70 MPa à 1200°C [17]) pour qu'il puisse être employé sans être allié.

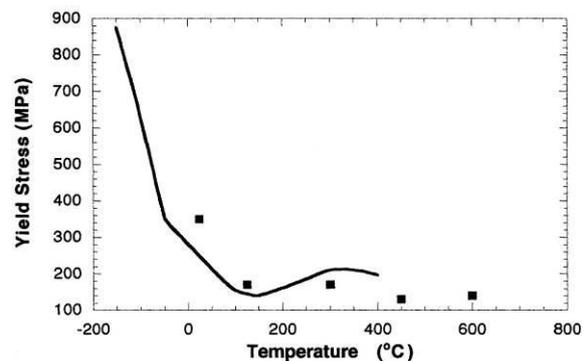


Figure 3 : Limite élastique du chrome pur en fonction de la température, d'après [23]

## II.2 Cas des alliages base chrome

Différentes solutions ont été envisagées pour augmenter la ductilité à température ambiante et la résistance mécanique à haute température qui font défaut au chrome. On mentionnera à ce titre les revues de Gu [17, 27] ou d'Anton [29] qui rassemblent les principaux résultats.

### II.2.1 Addition d'éléments visant à ductiliser le chrome à basse température

Parmi les éléments visant à ductiliser le chrome, nous citerons en premier lieu ceux capables de piéger les impuretés:

1. L'argent qui, à hauteur de 2 % atomique permet d'obtenir plus de 20 % d'allongement à température ambiante (Figure 4), sans présenter de phases fusibles à haute température

[30]. D'après les auteurs, le mode d'action de l'argent serait de piéger les impuretés telles que l'azote ou alors d'abaisser la DBTT.

2. Brady *et al.* [25, 31] ont repris les travaux de Scruggs [32-34] sur des alliages binaires  $Cr-MgO$  préparés par métallurgie des poudres. Ils ont ainsi obtenu une elongation de 4% avec un alliage  $Cr-6 \text{ wt.}\%MgO$ . Il semblerait que les impuretés (N, S, C) précipitent aux environs des interfaces entre  $MgO/MgCr_2O_4$  et la matrice de Cr comme le montre la Figure 5. Un tel comportement est également rencontré avec des dispersions de  $La_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Y_2O_3$  ou encore des inclusions de  $Cr_2O_3$ . Leurs résultats s'avèrent néanmoins dispersés et peu reproductibles, les alliages étant par ailleurs très sensibles à l'état de surface [31].

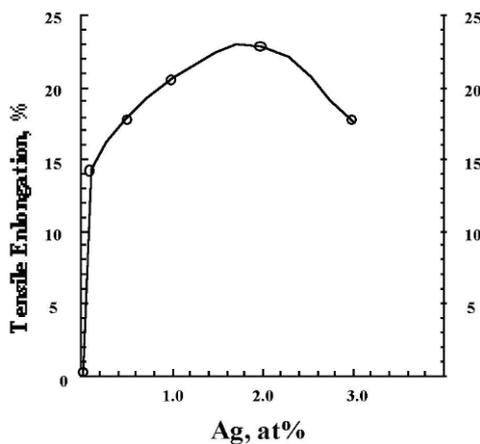


Figure 4 : Evolution de l'allongement maximal en fonction de la teneur en Ag, d'après Gu [30]

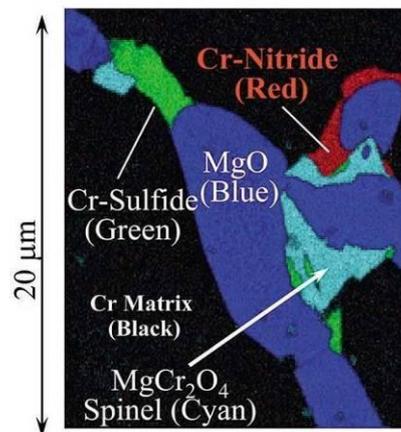


Figure 5 : Cartographie EDS des phases à proximité de particules de  $MgO/MgCr_2O_4$  au sein d'un alliage  $Cr-6 \text{ wt.}\%MgO$ , d'après Brady [25]

Les éléments qui forment des nitrures, carbures et oxydes plus stables que ceux formés avec le chrome ont tendance à augmenter de manière conséquente la DBTT [17, 35].

D'autres éléments d'alliage ont été étudiés, pour tenter d'augmenter la ductilité du chrome :

1. Le rhénium améliore la ductilité du chrome et des éléments du groupe VI-A en général (Cr, Mo, W) [36, 37]. En l'incorporant à des taux proches des limites de solubilité, les températures de transition ductile-fragiles seraient abaissées à des niveaux particulièrement bas ( $-196^\circ\text{C}$  pour  $Cr-35 \text{ at.}\%Re$ ) : c'est l'« effet rhénium ». Cet effet serait en fait lié à une augmentation de la solubilité en éléments interstitiels et donc, à la disparition des précipités associés (carbures, nitrures,...) [36]. La formation d'une phase  $Cr_3Re$  A15, métastable, est proposée pour expliquer le phénomène. Elle piégerait les atomes de carbone et autres éléments interstitiels. La formation de carbures de chrome,

sites d'initiation de fissures, serait évitée en raison de la présence d'amas de  $Cr_3Re$  en accords paramétriques avec la matrice cubique centrée [37]. D'après Medvedeva, les particules A15 permettent de renforcer la matrice en diminuant la mobilité des dislocations.

2. Le ruthénium est aussi capable de ductiliser le chrome [38-40] (Figure 6). D'après les travaux de Gu [39], si l'alliage parvient à initier un début de déformation plastique sans fissurer, la déformation peut alors se poursuivre et on observe alors une certaine ductilité (Cr-3 at.%Ru).
3. Des additions de fer à des teneurs élevées (45 wt.%) permettent d'augmenter la limite d'élasticité de composites Cr-MgO (voir Figure 7) au détriment toutefois de l'élongation (1,5 % contre 3 à 5 %) [41]. Cet élément améliore aussi la ténacité à température ambiante d'alliages base chrome renforcés par une phase de Laves  $Cr_2Ta$  [42].

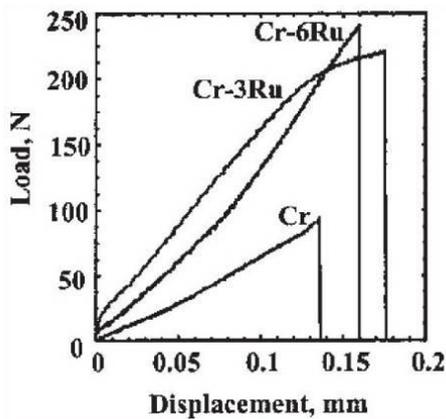


Figure 6 : courbes de traction de Cr pur, Cr-3at.%Ru et Cr-6%Ru, d'après Gu [39]

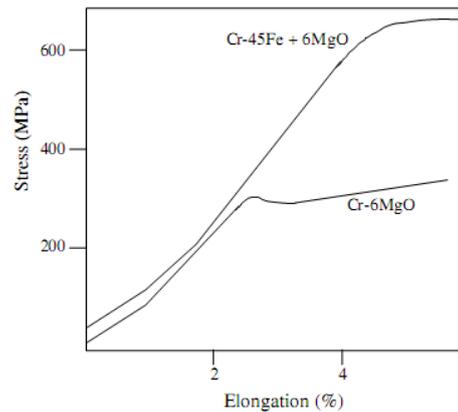


Figure 7 : Courbes contraintes-déformation à température ambiante d'alliages Cr-MgO montrant l'influence de Fe, d'après [41]

D'une manière générale, sur la base des travaux de Carlson [35] sur du chrome de haute pureté (iodure de chrome), la DBTT diminue lorsque des éléments de rayons atomiques supérieurs à celui du chrome sont ajoutés, la gamme optimale s'établissant pour des tailles de 2 à 10% supérieures. La diminution de la miscibilité rencontrée avec des éléments dont le rayon dépasse de 15 % celui de Cr entraîne par contre une augmentation de la DBTT (Figure 8).

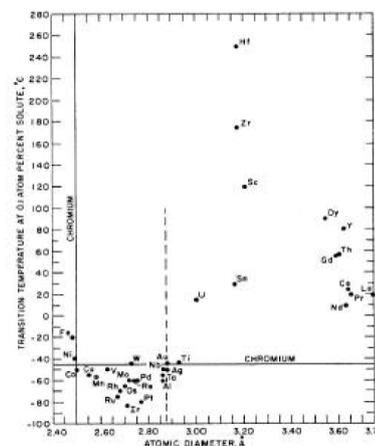


Figure 8 : Température de transition ductile-fragile en fonction du diamètre atomique du soluté dans le chrome à hauteur de 0,1 at.%, d'après [35]

## II.2.2 Renforcement à haute température

La résistance mécanique du chrome à chaud l'exclut à l'heure actuelle du champ des applications haute température en présence de contraintes mécaniques. Réduire la déformation des pièces à chaud est une nécessité et plusieurs approches sont envisageables.

En premier lieu, il est possible d'allier le chrome avec des métaux de rayon atomique soit plus petit soit plus gros et présentant de larges domaines de solubilité avec lui. Ces alliages sont alors renforcés par substitution en solution solide. Quelques exemples issus de la littérature sont présentés à la Figure 9. Toutefois, la mise en solution présente des désavantages : augmentation de la densité des alliages (ajouts de W ou Re par exemple), fragilisation à température ambiante (sauf dans le cas de Re, Ru, Fe, Co qui présentent un effet similaire à celui du Rhénium),...[17]

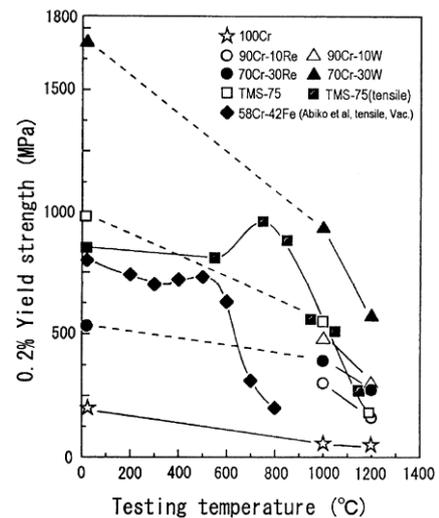


Figure 9 : Résistance à la compression de quelques binaires riches en Cr\*, d'après Ro [43]

Une autre manière de consolider ces alliages consiste à faire précipiter une phase durcissante pouvant être ou non cohérente avec le réseau d'accueil.

Enfin une dispersion d'oxydes, de carbures, de nitrures ou encore de carbonitrures peut éventuellement apporter les renforts structuraux nécessaires. C'est actuellement ce procédé de consolidation qui renforce les alliages SG30, BCo69 ou encore TaTiC4 élaborés à Saint-Gobain SEVA [1]. Cette approche est toutefois à exclure pour ce qui est de la formation de nitrures et de carbures qui augmentent la fragilité à température ambiante du chrome.

### II.2.2.a Renfort en solution solide

Kessler [4] et Diliberto [3] lors de deux thèses menées au LCSM, ont mis en évidence le potentiel d'alliages ternaires Cr-W-Mo, très réfractaires et dont la résistance à la corrosion dans le verre fondu et en oxydation à l'air paraissent compatibles avec une application industrielle. La dureté à température ambiante passe de 200 *HV* pour le chrome pur à 700 *HV* pour un alliage de composition massique Cr<sub>40</sub>-W<sub>30</sub>-Mo<sub>30</sub>.

\* Le TMS-75 est un superalliage base Ni de 3<sup>ème</sup> génération, de composition massique Ni-12Co-3Cr-2Mo-6W-6Al-6Ta-5Re-0.1Hf

En raison du caractère très réfractaire des constituants, les alliages ont été préparés par frittage de poudres sous charge en présence d'un agent activant la diffusion. Diliberto [44, 45] a étudié l'influence de la nature de l'agent de frittage et a conclu que le palladium permettait d'obtenir une diffusion accélérée des éléments et donc une meilleure homogénéité à l'issue du traitement thermique de recuit.

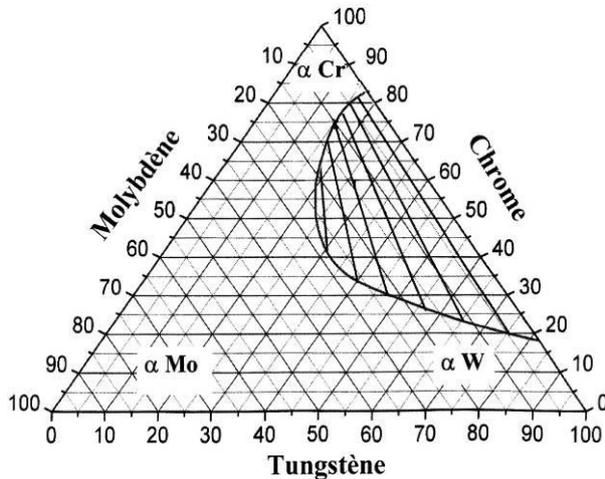


Figure 10 : Section isotherme du diagramme Cr-Mo-W (% atomique) à 1300°C, d'après [3]

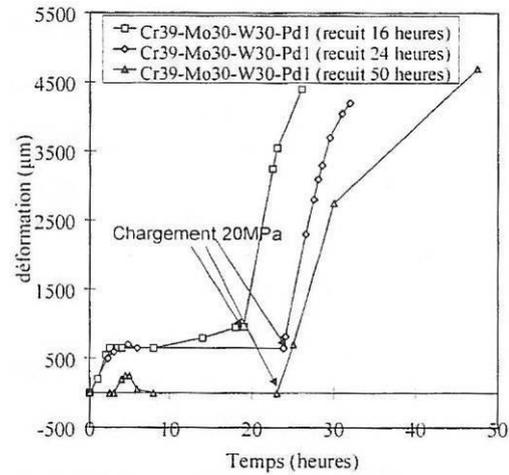


Figure 11 : Courbes de fluage trois points d'alliages Cr-W-Mo-Pd d'après [3]

La vitesse de déformation de ces alliages à 1200°C sous 20 MPa (Figure 11) s'avère toutefois trop élevée ( $17 \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$  pour la valeur la plus faible, correspondant à une composition massique  $\text{Cr}_{39}\text{-Mo}_{30}\text{-W}_{30}\text{-1}\%\text{Pd} + 2,5 \text{ vol.}\% \text{Cr}_2\text{O}_3 + 1,25 \text{ vol.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ).

Selon Diliberto, cette valeur serait due d'une part à la méthode d'élaboration, conduisant à des grains n'excédant pas 50  $\mu\text{m}$  (Figure 12), d'autre part à la formation d'une phase  $\alpha\text{-Cr-Pd}$  localisée aux joints de grains, très ductile à haute température, et présentant une température de fusion de 1313°C.

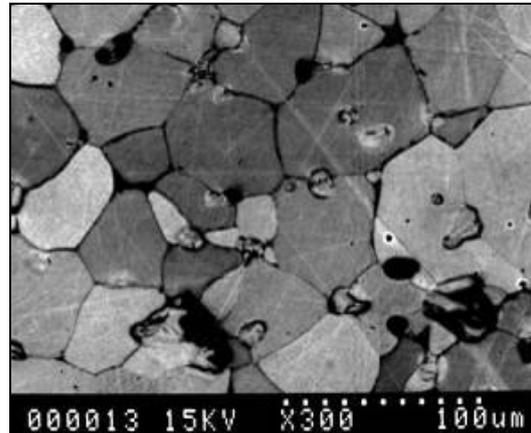


Figure 12 : Microstructure d'un alliage  $\text{Cr}_{39}\text{-W}_{40}\text{-Mo}_{40}\text{-1}\%\text{Pd}$  d'après Diliberto [44]

Des essais réalisés au LCSM ont démontré la faisabilité d'alliages Cr-Mo-W par fusion inductive à l'aide d'un dispositif adapté. Cette méthode doit permettre d'obtenir une microstructure de solidification plus propice à de bonnes propriétés mécaniques. L'ajout de Pd (ou de Ni) en tant qu'agent de frittage ne s'avère plus nécessaire et la formation de Cr-Pd ductile peut être évitée.

### II.2.2.b Précipitation d'une phase durcissante

Améliorer la tenue mécanique du chrome par ajout d'éléments susceptibles de former des phases intermétalliques durcissantes est une voie qui a largement été envisagée par le passé [46]. Ces phases doivent présenter de hauts points de fusions, une certaine ductilité, être thermodynamiquement stables à haute température et capables de se recouvrir d'une couche d'oxyde protectrice lors de leur exposition à haute température.

La littérature fait essentiellement référence à des additions de Nb, Ta, Zr ou Hf qui forment avec le chrome des composés de formule  $Cr_2X$ , autrement appelés phases de Laves, très durs et fragiles à température ambiante [47]. Ces phases ne sont en général pas les bienvenues lorsqu'elles apparaissent, par exemple dans les alliages base nickel, puisqu'elles sont alors à l'origine de fissures. Toutefois, elles peuvent se montrer suffisamment ductiles à haute température pour espérer de bonnes propriétés mécaniques à chaud.

Une solution potentielle au problème de ductilité du chrome à haute température consiste à élaborer des composites associant une matrice ductile de chrome avec les phases de Laves  $Cr_2X$  en renfort [46]. Les diagrammes de phases de ces systèmes montrent que la phase de Laves et la solution solide de chrome présentent un palier eutectique à des températures supérieures à 1592°C, valeur qui correspond au palier du système Cr-Zr, le moins réfractaire des 4 cités ci-dessus.

Dans le Tableau 4 sont rassemblés les principaux points des diagrammes binaires dans le domaine de composition de notre étude. Le niobium est l'élément le plus soluble dans le chrome, le zirconium présente au contraire un domaine de solubilité limité. Le tantale allié au chrome présente la composition eutectique la plus pauvre - aux alentours de 10 *at.%* Ta - mais correspond au système le plus réfractaire. Ainsi, selon les compositions étudiées et le système, les taux d'éléments présents en solution solide varient de manière importante, ce qui influe directement sur la structure de l'alliage (quantité de phase de Laves, présence de constituant eutectique) comme nous le verrons au Chapitre 0.

Les alliages proposés dans la littérature sont en général composés d'au moins 9 *at.%* de l'élément *X* ce qui se traduit par une proportion très importante du composé eutectique dans les alliages et forme un réseau continu de phases de Laves.

Tableau 4 : Quelques paramètres des systèmes eutectiques Cr-Nb, Cr-Ta et Cr-Zr selon Liu [47]

Alliage	Cr-Nb	Cr-Ta	Cr-Zr
Température eutectique (en °C)	1703	1760	1592
Solubilité maximale dans la matrice de Cr	5,6 at.%Nb	≅ 4,0 at.%Ta	< 0,6 at.%Zr
Composition eutectique	18,5 at.%Nb	9,8 at.%Ta	≅ 18,0 at.%Zr

Quelques résultats de caractérisation mécanique sur de tels systèmes montrent leur intérêt potentiel. En effet, des allongements de l'ordre de 5% à 1000h sous 138 MPa ont été obtenus sur des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta. Toutefois, la teneur en tantale ne doit pas excéder la composition du mélange eutectique (34% massique pour Cr-Ta [48]) au risque que les alliages deviennent fragiles et perdent leur résistance à l'impact.

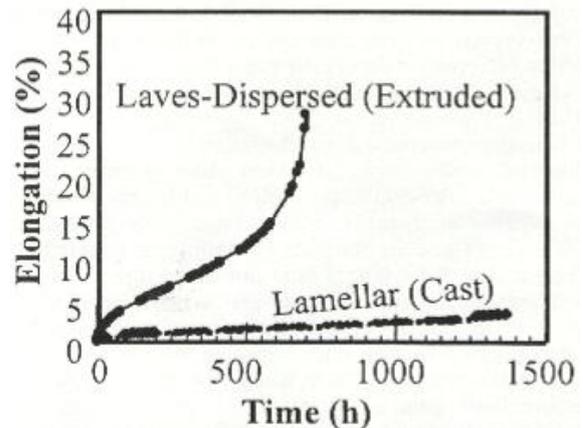


Figure 13 : Effet de l'orientation microstructurale sur la déformation d'alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta à 1000°C sous 138 MPa, d'après Brady [49]

Une autre voie de durcissement a été testée par Kessler en 1996 qui consiste à précipiter une phase NiAl au sein d'une matrice de chrome [4]. Ce composé de structure B2 (CsCl) présente, à température ambiante, un écart paramétrique extrêmement faible avec le chrome de structure A2 ; d'après Chen des relations cristallographiques ainsi que des relations d'orientation cube-cube selon les interfaces (111) de NiAl et (-110) de Cr existent [50]. Une précipitation cohérente ou semi-cohérente efficace est donc possible.

NiAl est toutefois une phase fragile à « basse température » (DBTT = 760°C ± 25 [51]), et peu tenace comme en témoigne les valeurs reportées dans le Tableau 5. Il est possible d'après la littérature d'en améliorer le comportement en l'alliant avec, parmi les éléments les plus fréquemment cités, Cr et/ou Mo [52-55]. Par ailleurs, Zeumer note que la température de transition ductile fragile (DBTT) de NiAl diminue en présence de chrome [51].

Comme l'indique le diagramme de phases présenté à la Figure 14, le domaine de solubilité de  $NiAl$  dans Cr s'étend jusqu'à environ 10 at.% selon Dupin [56], 15 at.% selon Huang [57] pour une température de palier eutectique estimée à 1468°C. La phase  $NiAl$  présente une température de fusion de 1650°C, est peu dense (environ  $6 \text{ g}\times\text{cm}^{-3}$ ) et possède une bonne résistance à l'oxydation.

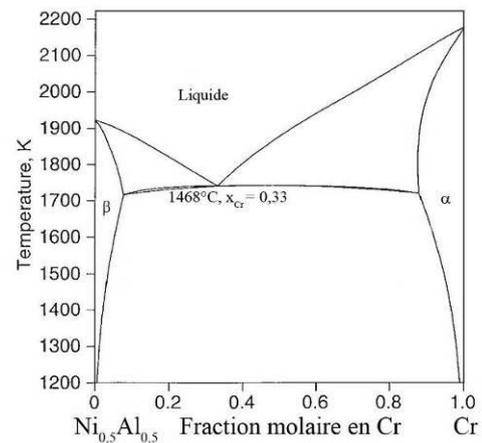


Figure 14 : diagramme pseudo-binaire  $NiAl$ -Cr, d'après Huang [57]

Tableau 5 : Quelques propriétés physiques de  $NiAl$ , Cr et d'un alliage  $NiAl$ -27 at.%Cr [55]

	Module de compressibilité $K$ (en GPa)	Module d'Young $E$ (en GPa)	Module de cisaillement $G$ (en GPa)	Coefficient de Poisson $\nu$
$NiAl$	$156 \pm 3$	$177 \pm 5$	$68 \pm 3$	0,3
$NiAl$ -Cr <sub>27</sub>	$173 \pm 5$	$202 \pm 4$	$77 \pm 3$	0,31
Cr	$226 \pm 8$	$285 \pm 8$	$109 \pm 4$	0,29

### III. Comportement en oxydation à haute température des alliages chromine formeur

#### III.1 Aspects généraux

Le chrome ajouté au nickel ou au cobalt à raison de 20 à 30 % en masse apporte la résistance à l'oxydation à haute température nécessaire par la formation d'une couche de chromine protectrice et adhérente. Afin d'assurer un rôle protecteur un oxyde doit répondre à plusieurs critères :

- Etre thermodynamiquement stable dans les conditions d'utilisation souhaitées,
- Son volume molaire ainsi que son coefficient de dilatation thermique doivent être proches de ceux du métal ou de l'alliage sur lequel il se forme pour minimiser les risques de fissuration lors des cycles thermiques,
- Etre adhérent au substrat sur lequel il se développe,
- Présenter peu de défauts ponctuels ce qui correspond à un oxyde acceptant un très faible écart à la stœchiométrie,
- Présenter une structure exempte de défauts (fissures, dislocations) afin de limiter les courts-circuits de diffusion qui pourraient accroître l'oxydation,

- La formation de composés volatils doit être minimisée afin de limiter la diminution corrélative de l'épaisseur des oxydes formés.

### III.1.1 Stabilité thermodynamique

La variation de l'enthalpie libre de la réaction  $\frac{4}{3}\text{Cr}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$  est reportée sur la Figure 15 dans une représentation d'Ellingham  $\Delta G = f(T)$ , avec celles des principaux systèmes métal/oxyde correspondant à des applications à haute température. La chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est l'un des oxydes les plus stables thermodynamiquement, elle aura donc tendance à se former même pour des pressions partielles en oxygène très basses ( $P(\text{O}_2) > 10^{-20} \text{ atm}$  à  $1100^\circ\text{C}$ ).

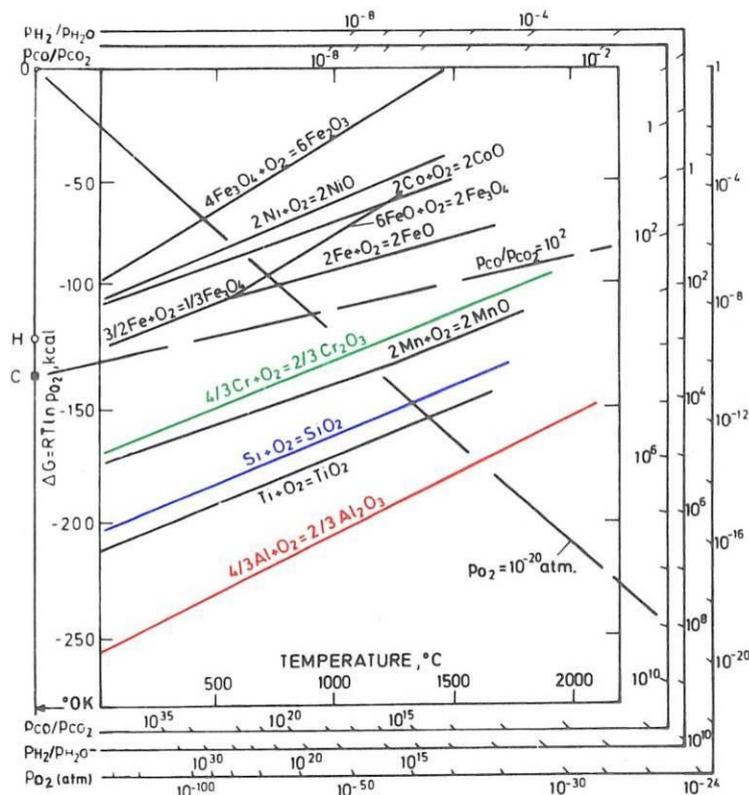


Figure 15 : Diagramme d'Ellingham des principaux oxydes rencontrés dans les métaux ou alliages utilisés à haute température.

### III.1.2 Le rapport de Pilling et Bedworth

Le rapport des volumes molaires oxyde/métal, dit de Pilling et Bedworth [58], est largement supérieur à l'unité dans le cas du système chrome/chromine (Tableau 6) ; cela traduit le fait que les contraintes dans la couche d'oxyde en formation seront de nature compressive limitant alors l'accès de l'oxygène dans la couche. Toutefois, cette valeur peut également conduire à une décohésion de l'oxyde et à la convolution de ce dernier.

Tableau 6 : Rapports volumiques pour quelques systèmes Oxyde/Métal

Oxyde	Rapport volumique
$Al_2O_3$	1,28
$Cr_2O_3$	2,07
$SiO_2$ (cristobalite)	2,15
$Ta_2O_5$	2,50
$TiO_2$	1,73
$MgO$	0,81

### III.1.3 Coefficients de dilatation

Le faible écart entre les coefficients de dilatation thermique du chrome et celui de la chromine, respectivement de  $6,2 \times 10^{-6} K^{-1}$  [7] et de  $5,7$  à  $9,6 \times 10^{-6} K^{-1}$  [59], doit permettre de limiter les contraintes thermomécaniques lorsque des différences de températures sont imposées aux pièces (arrêts). Un trop grand écart induit de fortes contraintes lors du refroidissement et engendre une fissuration des oxydes.

### III.1.4 Mécanismes de croissance de $Cr_2O_3$

La chromine, comme l'alumine et la silice, est un oxyde particulièrement stœchiométrique. La concentration en défauts ponctuels y est très faible, ce qui se traduit par une cinétique d'oxydation lente. Hindam et Whittle, ont reporté les constantes d'oxydation parabolique  $K_p$  en fonction de  $T^{-1}$  pour les trois principaux oxydes protecteurs à haute température (Figure 16). D'un point de vue cinétique, la chromine croît plus rapidement que les oxydes  $Al_2O_3$  ou encore  $SiO_2$ , du fait de son caractère moins stœchiométrique.

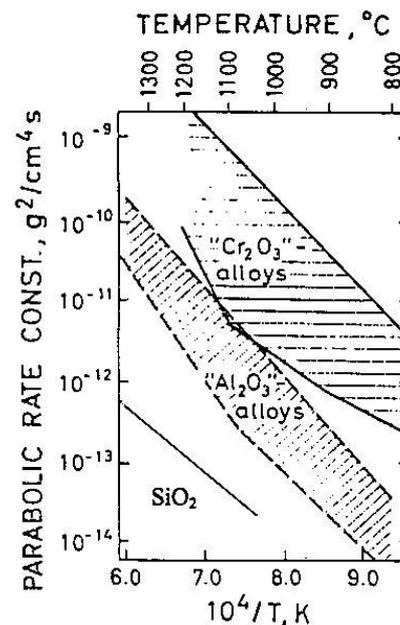


Figure 16 : Diagramme de Hindam et Whittle représentant les constantes d'oxydation en fonction de la température [60]

Selon la littérature, la diffusion au sein de la chromine est majoritairement gouvernée par la diffusion, aux joints de grains de l'oxyde, de cations interstitiels  $Cr^{+III}$  ce qui correspond à une semi-conductivité de type  $n$ . La diffusion de l'oxygène est reportée comme minoritaire (semi-conductivité de type  $p$ ) et s'effectue principalement par les joints de grains [61].

Kofstad suggère que la formation de l'oxyde se fait au sein même de la couche d'oxyde, dans la partie externe [62] selon un processus à la fois normal à la matrice et latéral. Ce mode de croissance est en accord avec les données de Koshelev obtenues à plus basse température (750°C) [63] et avec les résultats de Wouters [64].

Cet auteur a exposé du chrome pur à 900°C sous oxygène. Sur la base de mesures photo-électrochimiques, ses résultats démontrent la contribution d'une croissance de type  $n$  à l'interface métal/alliage (C1 : pic à 3 eV) et une de type  $p$  dans la partie externe de l'oxyde (C2 : pic à 3,5 eV). En présence de vapeur d'eau, la semi-conduction de la chromine est de type  $n$  en raison d'une diffusion d'ions hydroxydes  $OH^\bullet$  (voir Figure 17).

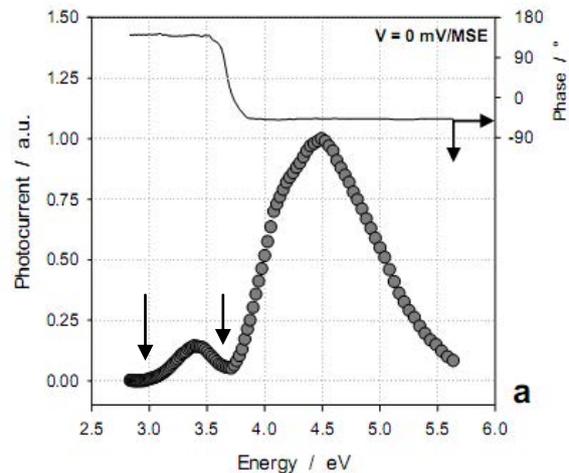


Figure 17 : Mise en évidence de deux contributions lors d'analyses photo-électrochimiques, d'après Wouters [64]

Différents auteurs remettent en cause la prédominance de la diffusion cationique et indiquent qu'un changement peu avoir lieu si la  $P(O_2)$  est faible [65, 66].

### III.1.5 Contraintes de croissance au sein de $Cr_2O_3$

Antoni a déterminé que les contraintes au sein de couches de chromine sont voisines de -2 GPa [59], en accord avec celles obtenues par Kemdehoundja [67, 68]. A noter également que les contraintes croissent avec l'épaisseur des oxydes [69] (Figure 18) ainsi qu'avec la température [68] (Figure 19).

Selon Huntz [70], les contraintes liées à la croissance de la couche d'oxyde sont de moindre importance comparées aux contraintes thermiques de compression engendrées lors de la descente en température et qui résultent de différences de coefficient de dilatation thermique entre l'alliage et son oxyde.

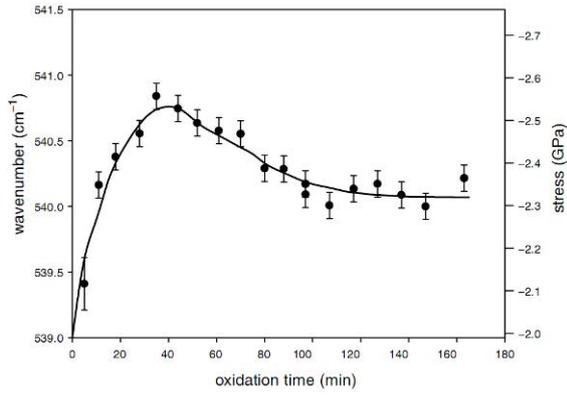


Figure 18 : Contraintes de croissance en fonction du temps d'exposition à 750°C sous 150 mbar d'O<sub>2</sub> au sein de chromine se formant sur du Cr pur selon Mougin [69]

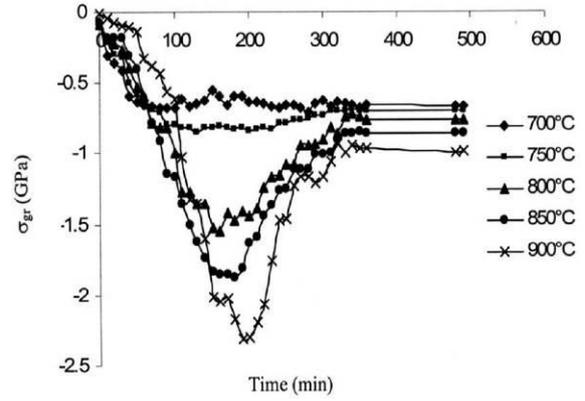


Figure 19 : Contraintes de croissance en fonction du temps et de la température dans de la chromine sur un alliage Ni-30Cr selon Kemdehoundja [68]

### III.1.6 Nitruration du chrome à haute température

Buscail a étudié l'oxydation du chrome pur par thermogravimétrie et par diffraction des rayons X à 800, 900 et 1000°C sous air pendant 150 heures [71]. La constante d'oxydation parabolique  $K_p$  a été déterminée pour chaque température et l'énergie d'activation du phénomène d'oxydation a été évaluée à  $260 \pm 20 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ .

Cet auteur signale également la présence d'une couche continue à l'interface métal/oxyde, correspondant à des nitrures de type  $\text{CrN}$  et  $\text{Cr}_2\text{N}$ . La couche détectée, qui représente environ  $3 \mu\text{m}$  à 800°C, atteint par contre  $10\text{-}12 \mu\text{m}$  à 900°C et  $15 \mu\text{m}$  à 1000°C. D'après cet auteur, cette couche interne conduit à la diminution de l'adhérence de la couche de chromine.

Le diagramme de prédominance  $P(\text{O}_2)$ - $P(\text{N}_2)$  des espèces du chrome (présenté Figure 20) montre qu'à 1300°C le nitrure  $\text{Cr}_2\text{N}$  est stable si la pression partielle en oxygène est suffisamment faible et si celle de l'azote est proche de 1 atmosphère.

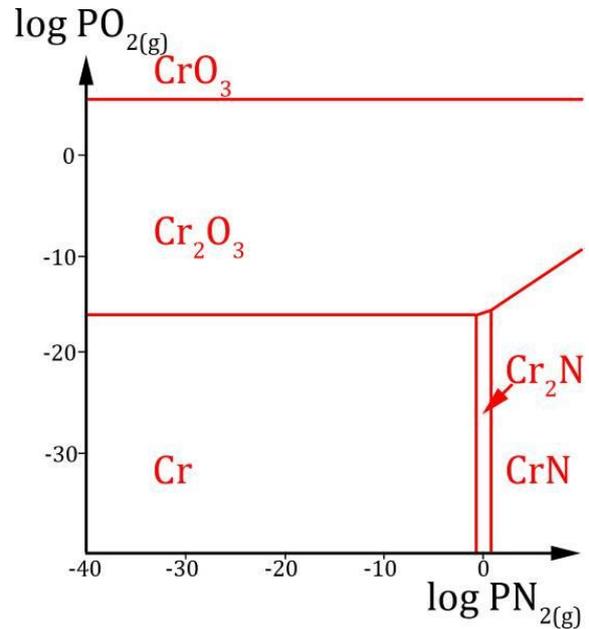


Figure 20 : Diagramme de stabilité thermodynamique des espèces du système Cr-O-N à 1300°C

### III.1.7 Oxydation de $Cr_2O_3$ en $CrO_3$

L'oxydation, par l'oxygène de l'air, de la couche protectrice en oxyde de chrome  $CrO_3$  volatil selon la réaction  $\frac{2}{3} Cr_2O_3 (s) + O_2 (g) \rightarrow \frac{4}{3} CrO_3 (g)$  doit être considérée à partir de 1000°C. Cette réaction de vaporisation de la chromine est qualifiée « de réaction d'interface » c'est-à-dire qu'elle se produit à la frontière entre l'atmosphère et la couche d'oxyde.

La vitesse de réaction est constante avec le temps, contrairement à la cinétique d'oxydation parabolique (qui elle s'atténue en fonction de  $t^{1/2}$ ). Elle peut à terme conduire à la perte du caractère chromine formeur si la teneur en chrome sous la surface devient trop faible (<16 at.% pour les alliages base Co à 1200°C). La volatilisation de la chromine est un phénomène qui augmente linéairement en fonction de  $P(O_2)^{3/4}$  à une température donnée (Figure 21) [72].

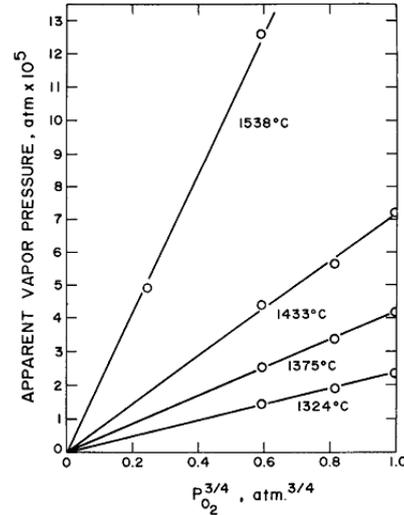


Figure 21 : Evolution de la vaporisation de  $Cr_2O_3$  avec la pression partielle d' $O_2$ , d'après Kim [72]

### III.1.8 Influence de la vapeur d'eau

L'influence de la teneur en eau dans le gaz environnant le chrome est également un paramètre crucial, comme l'ont montré Gindorf [73], Opila [74, 75] ou Kim [72] (Figure 23) pour diverses gammes de températures (respectivement 950°C et 300-900°C). A faible pression partielle en  $H_2O$ , la volatilisation conduit à la formation de  $CrO_3$ ; pour des pressions plus importantes le composé  $CrO_2(OH)_2$  a été identifié (Figure 22).

La formation de ces espèces devient sensible dès lors que les pièces sont exposées à plus de 900°C.

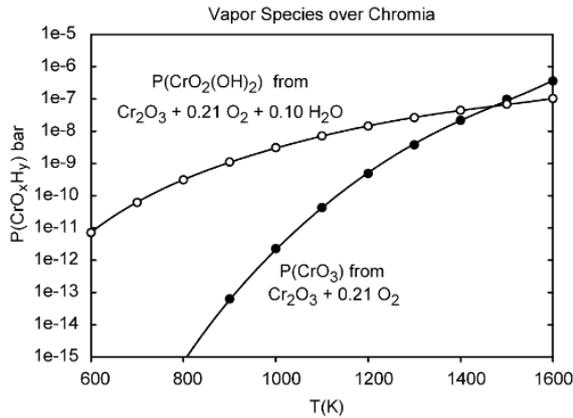


Figure 22 : Influence de la vapeur d'eau dans la vaporisation de la chromine, d'après Jacobson [76]

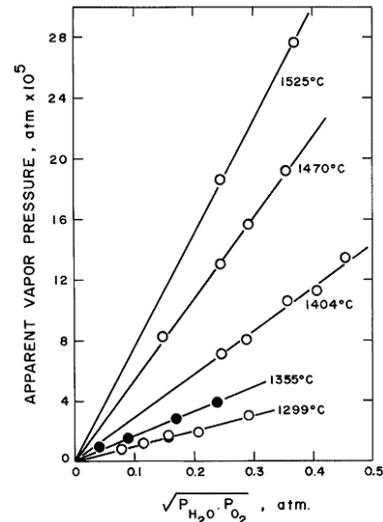


Figure 23 : Evolution de la vaporisation de  $Cr_2O_3$  avec la pression partielle d' $O_2$  (à gauche) et de vapeur d'eau (à droite), d'après Kim [72]

### III.1.9 Influence des éléments « actifs »

Les éléments dits « actifs » sont ceux dont les oxydes présentent une plus grande stabilité que la chromine [62] ; on citera à ce titre des éléments tels que l'yttrium, le zirconium, le hafnium. La gamme de concentration optimale de ces éléments se situe autour de 0,1 à 0,2% en masse. Ils peuvent être uniformément répartis au sein de la matrice de l'alliage ou déposés en surface. Les principaux apports/effets des « éléments réactifs » sur les alliages chromine formeurs sont les suivants [62, 77, 78] :

- Augmentation de l'oxydation sélective du chrome par rapport aux autres éléments présents dans l'alliage : la teneur minimale pour laquelle un alliage est protégé par une couche de chromine est abaissée et l'oxydation des autres éléments limitée voire supprimée [77].
- Diminution sensible de la vitesse de croissance de  $Cr_2O_3$  : les éléments actifs (où leurs oxydes) présents à la surface du métal jouent le rôle de sites de nucléation des cristaux de chromine, augmentant de fait le nombre de sites de germination et donc minimisant la durée de formation d'une couche de chromine initiale par croissance latérale.
- Changement du mode de croissance de  $Cr_2O_3$  qui deviendrait anionique, soit par ségrégation des éléments actifs aux joints de grains entraînant une diminution de la diffusion du chrome, soit par ségrégation préférentielle des éléments actifs à l'interface alliage-oxyde qui bloque l'annihilation des lacunes cationiques (Figure 24).
- Augmentation de la résistance des oxydes à l'écaillage (« pegging »).

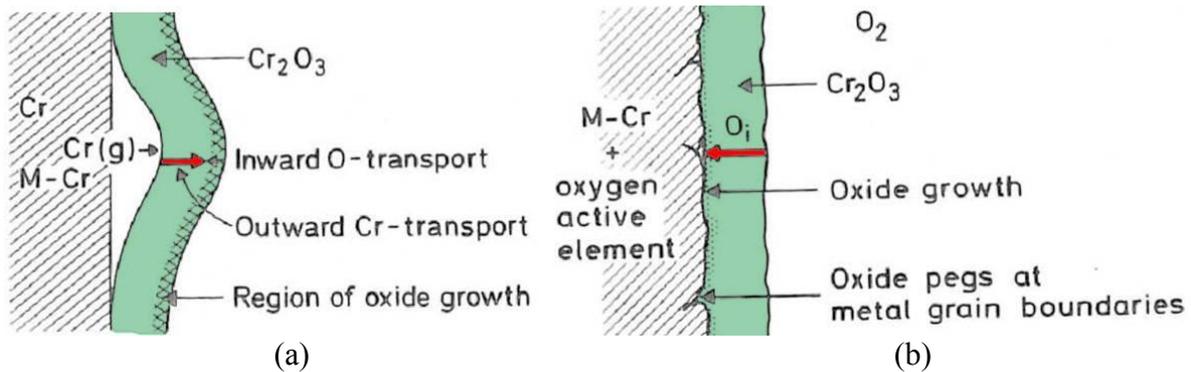


Figure 24 : Représentation de la croissance de la chromine (a) sans et (b) avec présence d'élément actif, d'après Kofstad [62]

A titre d'exemple, Chevalier s'est intéressé à l'incorporation d'éléments actifs sur des alliages chromine formeurs (par exemple, voir Figure 25). Il a ainsi démontré à la fois une diminution des cinétiques d'oxydation en présence d'éléments actifs [79] et une augmentation de l'adhérence des oxydes au substrat métallique [80], phénomène lié à la nature même de l'oxyde. De structure initialement colonnaire, les grains d'oxydes deviennent plus fins et équiaxes en présence d'élément actif [79] ce qui en augmente la plasticité.

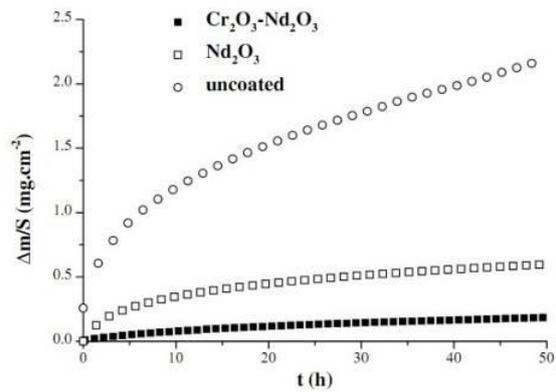


Figure 25 : Amélioration de la tenue en oxydation à 1000°C d'un alliage Fe-30%Cr en présence d'éléments actifs, d'après Chevalier [81]

La réduction du flux cationique peut également expliquer en partie l'amélioration de l'adhérence des oxydes : le nouvel oxyde se développe à l'interface métal-oxyde limitant la formation de lacunes de Cr ainsi que les trop fortes contraintes de compression [82].

Enfin, il est important de noter que peu de données bibliographiques relatives aux cinétiques de croissance des oxydes à très haute température ( $\geq 1200^\circ\text{C}$ ) sont disponibles.

### III.2 Comportement en oxydation à l'air des alliages base chrome

#### III.2.1 Alliages renforcés par solution solide Cr-W-Mo

L'oxydation des alliages Cr-W-Mo a été étudiée par Kessler [4], Diliberto [3, 45] ainsi que par Lee et ses co-auteurs [83-88]. Selon Yoon [88], l'oxydation d'alliages W-Mo-Cr contenant entre 29 et 48 wt.% en Cr se résume en 4 étapes (Figure 26) :

- Oxydation compétitive pour la formation de  $Cr_2O_3$ ,  $MoO_3$  et  $WO_3$ .
- Oxydation préférentielle du chrome pour former une couche de  $Cr_2O_3$  à la surface de l'alliage et sous laquelle des oxydes mixtes  $Cr_2WO_6$  vont se former.
- Formation d'une zone appauvrie en Cr sous l'interface oxyde-alliage liée à la formation de la couche de chromine.
- Oxydation interne de l'alliage.

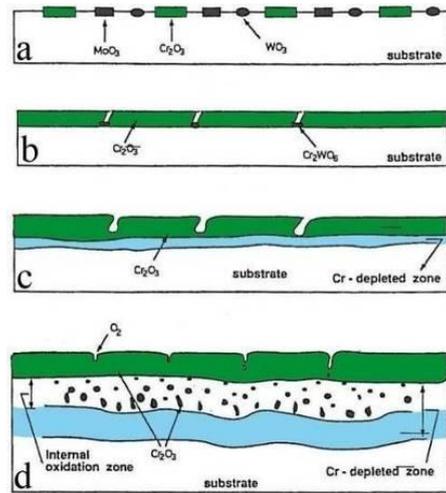


Figure 26 : Représentation schématique des mécanismes d'oxydation d'alliages W-Mo-Cr d'après Yoon [88]

D'après Lee, la résistance à l'oxydation d'alliages W-Cr-Pd, Mo-W-Cr-Pd [86] tout comme celle d'alliages Mo-Cr-Pd [84] est singulière puisqu'elle croît avec la température (entre 1000 et 1300°C), comme le montre la Figure 27.

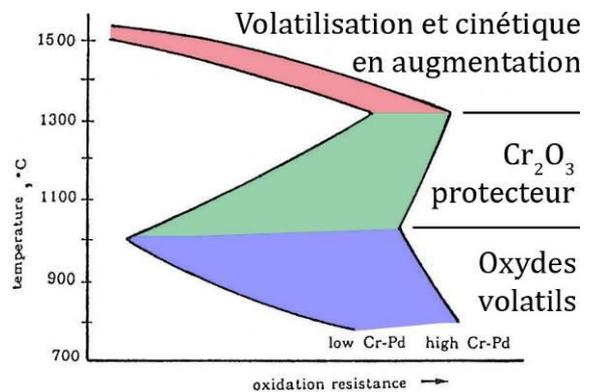


Figure 27 : Résistance à l'oxydation d'alliages W-Cr-Pd en fonction de la température, d'après [86]

La raison avancée est l'augmentation de la diffusion du chrome via une phase  $\alpha$ -Cr-Pd lorsque la température croît. Cet élément s'oxyde préférentiellement et prévient la formation d'oxydes volatils type  $MoO_3$  ou  $WO_3$ . Au-delà de 1300°C, la forte vaporisation des oxydes devient importante et entraîne la diminution de la résistance à l'oxydation.

Il a été montré par Diliberto que le caractère protecteur d'alliages ternaires Cr-W-Mo est assuré à partir d'une teneur massique en chrome égale à 34 % massique [4, 45] (Figure 28). L'ajout de palladium améliore nettement les cinétiques d'oxydation et permet d'abaisser la teneur en chrome à 30 % (Figure 29). Les vitesses d'oxydation sont alors parmi les plus faibles des alliages chromine formeurs. Toutefois, les échantillons peuvent être sujets de façon plus ou moins aléatoire au phénomène de peste qui se traduit par une oxydation catastrophique suite à la formation des oxydes  $MoO_3$  et  $WO_3$  volatils.

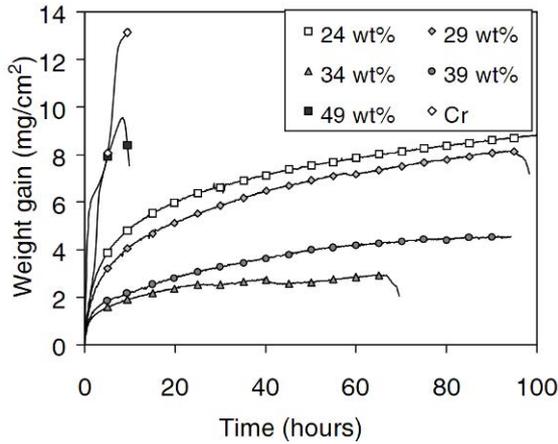


Figure 28 : Influence de la teneur en Cr sur la tenue en oxydation à 1300°C d'alliages Cr-W-Mo-Pd, d'après Diliberto [45]

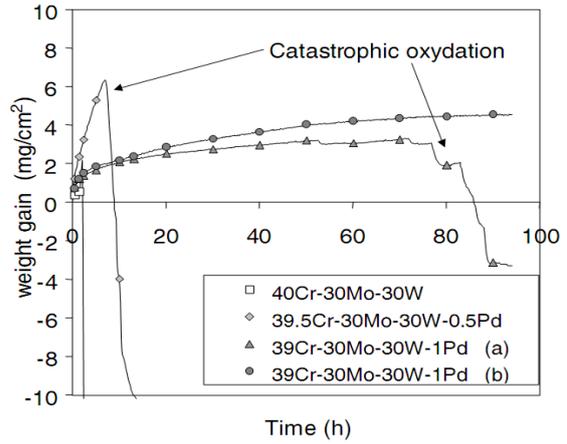


Figure 29 : Influence de la teneur en Pd sur la tenue en oxydation d'alliages Cr-W<sub>30</sub>-Mo<sub>30</sub>-xPd, d'après Diliberto [45]

### III.2.2 Alliages Cr-Ni-Al

Peu d'études relatives aux alliages Cr-NiAl sont disponibles dans la littérature. Les principaux résultats ont été obtenus par Kessler au cours de son travail de thèse sur des alliages contenant de 10 à 50 at.% de NiAl frittés [4]. Il a pu montrer que ces alliages sont alumine formeurs à partir de 10 at.% Al, et que la présence de NiAl à cette teneur ralentit nettement la cinétique d'oxydation (Figure 30).

La couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formée sur un alliage obtenu par métallurgie des poudres est ondulée et son épaisseur est voisine de 10 μm après 100 heures d'exposition à l'air à 1300°C (Figure 31). De la chromine résiduelle est observée sur la face externe de la couche protectrice.

La microstructure est sensiblement affectée puisqu'une zone désaluminisée est observée sous la surface (50 μm après 100 heures à 1300°C pour l'alliage à 10 at.%Al).

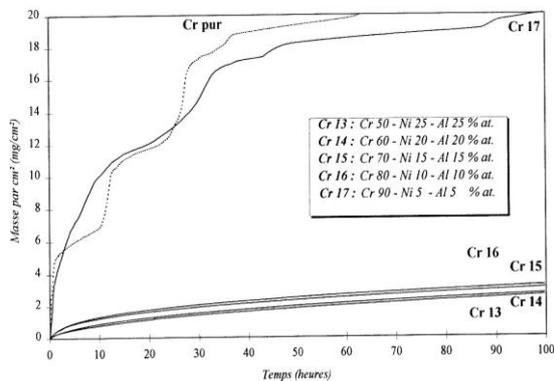


Figure 30 : Influence de la teneur en Al sur le caractère alumine formeur des alliages Cr-NiAl, d'après Kessler [4]

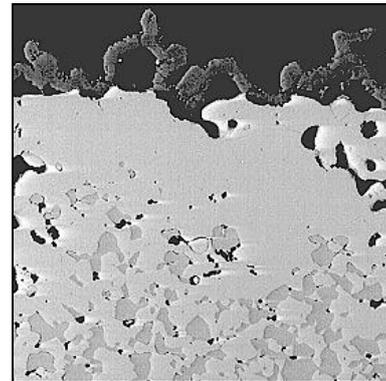


Figure 31 : Faciès d'oxydation d'un alliage Cr-15%Al-Ni après 100 heures à 1300°C, d'après Kessler [4]

### III.2.3 Alliages Cr-Cr<sub>2</sub>X

La tenue à l'oxydation de ces alliages composites a été étudiée par Brady *et al.* pour  $X = \text{Nb}$ , Ta, Zr et Hf à l'air en conditions cycliques, et à des températures n'excédant pas 1100°C [42, 47, 49, 89-92].

Les alliages basés sur le système Cr-Ta proche d'une composition eutectique présentent une résistance à l'oxydation bien supérieure à celle des alliages basés sur le système Cr-Nb (Figure 32).

Lors de leur exposition à l'air, ils développent une couche de chromine compacte à leur surface. Cette couche semble toutefois perméable à l'azote puisqu'une zone nitrurée de 40 µm est observée après 24 heures à 1100°C à l'air sur les alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Nb alors qu'elle n'est « que » de 10 micromètres dans le cas des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta.

Ces auteurs avancent qu'une teneur élevée en tantale dans la solution solide de chrome limite la nitruration et que l'azote serait piégé dans la phase de laves Cr<sub>2</sub>Ta. Cette dernière, une fois nitrurée n'est guère plus dure que la phase initiale et n'altère pas les propriétés mécaniques.

Les travaux de Kessler [4] indiquent que les alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Nb présentent une faible tenue à l'oxydation à 1300°C en raison de la formation d'oxydes non protecteurs (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et CrNbO<sub>4</sub>) couplée à une forte nitruration de la matrice de Cr. Les travaux de Liu indiquent que les alliages Cr-Zr présentent eux aussi une résistance à l'oxydation moindre comparativement aux alliages au tantale [47].

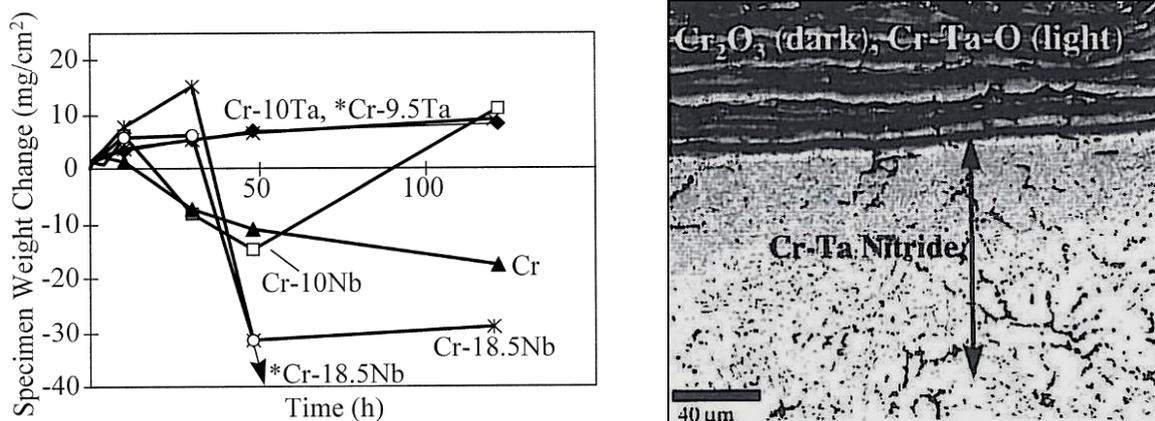


Figure 32 : Comportement en oxydation cyclique en atmosphère humide à 1100°C de divers alliages renforcés par des phases de Laves [92] (à gauche) et faciès d'oxydation d'un alliage Cr-10 at.%Ta après 24 heures à 1100°C (à droite)

#### IV. Résistance à la corrosion par les fontes de verre

Au cours des nombreuses études effectuées par le laboratoire sur le contact entre le verre fondu et plusieurs types de substrats métalliques, suite à des collaborations avec le monde industriel (Saint-Gobain, COGEMA) et/ou académique, le LCSM s'est spécialisé dans la caractérisation du comportement des matériaux métalliques au contact des silicates fondus. Il s'agit principalement d'éléments purs tels que : Tantale [93], Niobium [94], Nickel, Fer, Titane [95, 96] mais aussi des superalliages base Cobalt [2, 97, 98].

Par le biais des méthodes électrochimiques, les potentiels redox apparents des principales espèces électroactives présentes dans un verre industriel de type C3 (Chapitre 2.V) ont pu être déterminés. L'échelle correspondante est donnée à la Figure 33.

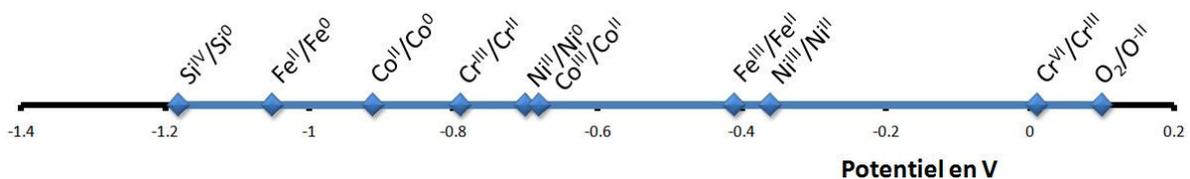


Figure 33 : Echelle de potentiels dans le verre C3 à 1050°C, d'après DiMartino [99]

Pour une application verrière, seuls les alliages  $Cr_2O_3$  formeurs peuvent être utilisés car ce sont les oxydes les moins solubles dans le verre. Les systèmes redox engageant le Chrome nous intéresseront donc particulièrement.

##### IV.1 Cas du chrome

Les travaux de Carton [100], Abdelouhab [101, 102] et Khedim [103] réalisés sur des échantillons de chrome pur immergés dans divers milieux fondus renseignent sur l'aptitude du chrome pur à se passiver ainsi que sur les mécanismes de dissolution de la chromine dans de tels milieux.

Le chrome lorsqu'il est directement plongé dans le verre préalablement chauffé à la température désirée peut présenter spontanément un caractère passif suite à la formation d'une couche de chromine dense à la surface de l'échantillon [100, 101]. Ce comportement est observé à « basse » température (typiquement 1025°C et en deçà) et ce pour un verre dépourvu des éléments  $Zn^{+II}$  et  $Fe^{+III}$  (Figure 34). La présence de  $Fe^{+III}$ , qui accélère les cinétiques d'oxydation, conduit à la formation d'une couche de chromine peu compacte et peu adhérente et donc peu protectrice.

Pour des températures élevées, le chrome est actif d'un point de vue électrochimique, si ce dernier est directement immergé dans du verre. Il y a alors une forte interaction du métal avec

le verre environnant et de nombreuses espèces présentes dans le verre peuvent se réduire. La formation de solutions solides avec le fer ( $T > 1300^{\circ}\text{C}$ ), de borures, de siliciures de chrome a ainsi été mentionnée. A  $1300^{\circ}\text{C}$ , le chrome ne peut plus se passiver.

Un traitement d'oxydation préalable (préoxydation) à l'immersion ou un traitement de polarisation anodique du chrome dans le verre peut permettre d'obtenir un état passif suite à la formation à l'air d'une couche de chromine compacte.

Cependant, la solubilité de la chromine dans le verre augmentant avec la température, il existe une température critique, appelée température de dépassivation au-delà de laquelle la chromine se solubilise totalement dans le verre et où le chrome redevient actif (Figure 34). Cette température est d'autant plus élevée que le verre contient des espèces oxydantes comme  $\text{Fe}^{+III}$ .

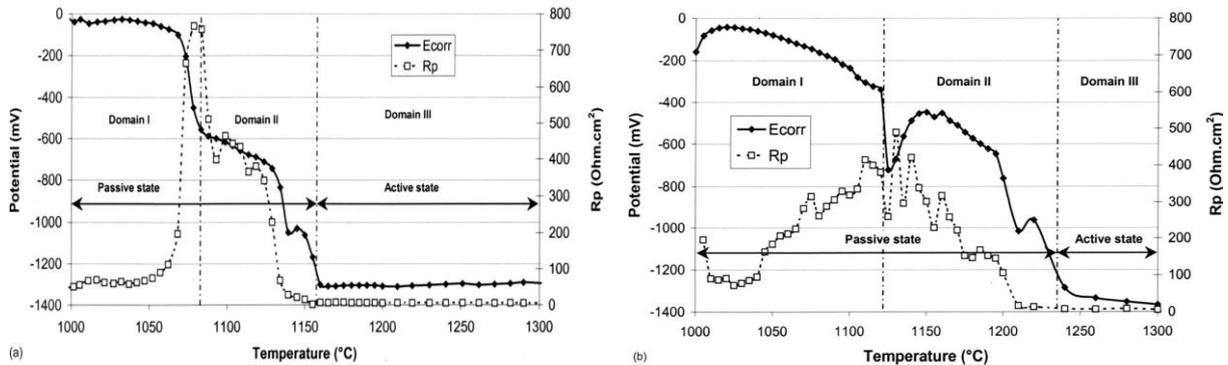


Figure 34 : Suivis du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) de barreaux de chrome préoxydés, immergés dans les verres G-S (a) et G-S+ (b) en fonction de la température du verre, d'après Carton [100].

Abdelouhab a montré que les mécanismes de corrosion du chrome dans des verres binaires  $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$  (avec  $x = 1,5-2-3,5$  ou 4) sont principalement régis par la température du verre, sa basicité et la pression partielle en oxygène en équilibre avec le verre [101, 102]. Une augmentation de la température ou de la basicité du verre entraîne une augmentation de la concentration en chrome dissous ( $\text{Cr}^{+II}$ ,  $\text{Cr}^{+III}$ ,  $\text{Cr}^{+VI}$ ) et donc des vitesses de corrosion. Une variation de la pression en oxygène modifie les propriétés redox du verre ce qui va influencer sur les teneurs en  $\text{Cr}^{+II}$  (fluxage acide) et  $\text{Cr}^{+VI}$  (fluxage basique) qui sont plus solubles dans ces milieux que les ions  $\text{Cr}^{+III}$ , comme l'a montré Khedim [103].

La composition du verre est donc un facteur très important pour les propriétés en corrosion. Dans les travaux réalisés avec Saint-Gobain, deux types de verres sont étudiés compte tenu des applications envisagées ; le verre C3 (verre de fibrage pauvre en espèces oxydantes) ainsi que le verre THA (verre de fibrage réfractaire) contenant du fer et plutôt oxydant.

## IV.2 Cas des alliages base chrome

Dans l'industrie verrière, la corrosion à haute température limite la durée de vie des parties métalliques en contact avec les fontes de verre. La dégradation de ces alliages, ou superalliages, immergés dans les verres fondus est principalement contrôlée par des réactions d'oxydoréduction. Cependant la résistance à la corrosion de ces matériaux dans ces milieux peut-être améliorée, en les amenant et/ou en les maintenant dans un état passif. Les superalliages chromine-formeurs sont en général passivables. En effet, ils contiennent une teneur en chrome élevée (25% à 30% massique) et développent au contact du verre une couche de chromine qui limite la corrosion dans ces milieux. Cette couche se forme, soit de façon spontanée, soit par un traitement d'oxydation préalable à l'air à haute température, appelé « préoxydation ». Toutefois, le maintien de l'alliage dans l'état passif qui dépend de la stabilité de la couche de chromine à l'interface métal/verre, est fonction de différents paramètres tels que la température du bain, la basicité du verre, ou encore de la diffusion du chrome dans l'alliage.

## IV.3 Comportement du tantale en milieu sels fondus

Le comportement du tantale en milieu verre fondu a été étudié au laboratoire par Podor *et al* [93]. Trois types de verre ont été employés dans une plage de température s'étendant de 1050°C à 1400°C. Les vitesses de corrosion du tantale (Tableau 7) en milieu verre sont élevées et augmentent avec la température. La constante associée à ce mécanisme suit une loi d'Arrhenius (Figure 35). Dans ce cas, la vitesse de corrosion doit être plus élevée dans un verre contenant du fer (*THA*) que dans le verre *C3*.

Les vitesses de corrosion relevées à 1200°C sont environ 2,5 fois moins élevées que celles à 1400°C. Dans tous les verres étudiés, l'oxydation du tantale conduit toujours à la formation de  $Ta_9O_9$ , composition qui correspond à la limite de solubilité de l'oxygène dans le tantale. Un oxyde mixte de sodium et de tantale se forme à l'interface métal/verre. Dans le cas du verre G-S (composition comparable au *C3*), une couche de borure de tantale (*TaB*) se forme en plus à l'interface oxyde/verre pouvant expliquer les faibles vitesses de corrosion relevées dans ce cas. La diffusion de l'oxygène au travers de ce composé peut alors être le phénomène limitant de la réaction d'oxydation.

Tableau 7 : Vitesses de corrosion du tantale (en  $\mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$ ) en fonction de la température dans différents verres

Température	G-Zn <sup>†</sup>	G-Fe	G-S
1050°C	-	-	0,2
1200°C	37	19	1
1300°C	58	32	2
1400°C	77	40	6

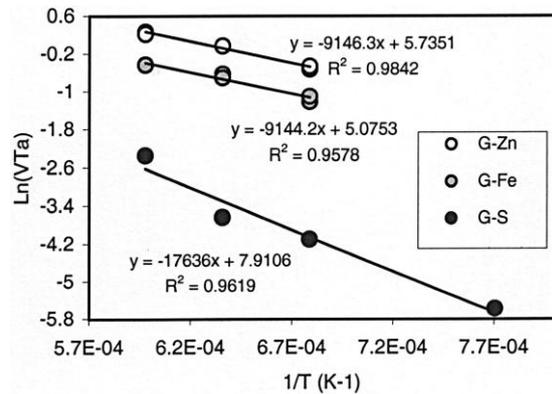


Figure 35 : Vitesse de corrosion en  $\mu\text{m} \times \text{min}^{-1}$  en fonction de  $T^{-1}$ , d'après Podor [93]

Un verre riche en zinc se montre plus agressif qu'un verre chargé en fer. Plusieurs points expliquent ce phénomène : génération de bulles au sein du verre par volatilisation de zinc entraînant un renouvellement constant des espèces oxydantes à la surface de la pièce, mécanisme de dissolution différent mettant en jeu les espèces  $\text{Ta}_2\text{Si}$  dans un verre riche en Zn,  $\text{TaFe}$  ou Fe dans le cas d'un verre riche en Fe.

## V. Conclusion

Par le biais de cette étude bibliographique nous avons rappelé les principales caractéristiques mécaniques et physicochimiques du chrome lors de son exposition à haute température.

Les principaux obstacles qu'il nous faudra franchir au cours de ce travail sont les suivants :

- Les propriétés mécaniques à chaud du chrome sont insuffisantes. Il sera nécessaire de l'allier à d'autres éléments en vue de le durcir en solution solide ou par précipitation.
- A basse température, la ductilité peut être problématique. D'autant plus si des nitrures ou des oxydes sont présents.
- La croissance des couches de chromine s'accompagne de fortes contraintes de compression qui peuvent nuire à l'adhérence de la couche protectrice.
- La volatilisation de la chromine peut devenir très importante à haute température et gêner la formation d'une couche passive.
- Le chrome est susceptible de se nitrurer à haute température.
- La tenue au contact du verre peut être insuffisante aux températures visées (1300°C).

<sup>†</sup> Le verre G-Zn contient 3,2 wt.%ZnO.

---

## Chapitre 2. Méthodes d'élaborations et de caractérisations

En premier lieu seront décrits les moyens mis en œuvre pour synthétiser les alliages base chrome. Ensuite seront présentés les outils de caractérisation physicochimique nécessaires à l'étude des échantillons bruts ou ayant subi des traitements à haute température. Les techniques d'évaluation du comportement en oxydation isotherme et cyclique, puis en corrosion par les fontes de verre feront l'objet d'une troisième partie. Enfin, nous décrirons brièvement l'appareillage de caractérisation des propriétés mécaniques que nous avons utilisé au Centre de Recherche d'Isover Rantigny (CRIR).

### I. Synthèses

#### I.1 Matières premières.

La provenance et la pureté des matières premières utilisées pour élaborer les alliages sont rassemblées dans le Tableau 8. Les valeurs mentionnées sont des pourcentages massiques et tous les matériaux employés sont de haute pureté.

*Tableau 8 : Pureté des matières premières employées lors des élaborations*

<i>Elément</i>	<i>Pureté</i>	<i>Fournisseur</i>
<i>Cr</i>	99,99%	Alfa Aesar
<i>Ta</i>	99,95%	Alfa Aesar
<i>Si</i>	99,999%	Alfa Aesar
<i>Mo</i>	99,95%	ABCR
<i>Ti</i>	99,7 %	Alfa Aesar
<i>W</i>	99,97%	Alfa Aesar
<i>Ni</i>	99,95+%	Alfa Aesar
<i>Al</i>	99,9%	Alfa Aesar

#### I.2 Le four à induction (LCSM).

##### I.2.1 Appareillage

Les fusions sont réalisées dans un four à induction à haute fréquence (désigné ultérieurement par "four HF"). Celui-ci est alimenté par une génératrice haute fréquence de 80 à 300 *kHz* d'une puissance de 50 *kW*. Les mélanges de granulométrie élevée sont placés soit dans un creuset de zircone pour les mélanges les plus réfractaires, soit dans une sole en cuivre

refroidie par une circulation interne d'eau sous pression (également appelée « sole froide »). L'enceinte de fusion est maintenue hermétiquement close par un tube en silice vitreuse ; elle est reliée à un système de vide primaire ainsi qu'à une source d'argon. Plusieurs cycles pompage/balayage d'argon sont nécessaires pour l'élimination de l'oxygène dans l'enceinte.

### I.2.2 Méthode

Les fusions sont réalisées sous 0,6-0,7 atm d'argon (contenant moins de 6 ppm d'impuretés) afin de limiter la volatilisation du chrome et par suite son dépôt sur les parois du tube en silice. La montée en température s'effectue de manière lente (100 à 200°C×min<sup>-1</sup>) afin d'assurer une répartition homogène de la chaleur. Un maintien en température de 5 à 10 minutes est ensuite nécessaire pour assurer l'homogénéité de l'alliage et éviter la présence d'infondus (en particulier de tantale et de tungstène qui sont les plus difficiles à incorporer).



Figure 36 : Echantillon en cours de deuxième fusion.

L'alliage se fige instantanément dès l'interruption du passage du courant dans la spire. Le refroidissement, et donc la solidification, sont dans ce cas très rapides (quelques secondes pour être en dessous de 300°C). Deux fusions au minimum sont réalisées pour chaque échantillon en vue de limiter la présence d'infondus. Les échantillons sont généralement de forme ovoïdale, d'environ 25 mm de diamètre. Cette géométrie permet de prélever des échantillons de forme adaptée aux essais, par exemple des plaquettes pour tester les alliages en oxydation isotherme ou cyclique.

### I.2.3 Modification du montage initial

Du fait du fort refroidissement imposé par la sole en cuivre, d'importantes hétérogénéités microstructurales sont visibles après découpe des échantillons (Figure 37). D'une manière générale 4 zones distinctes se dessinent :

- Partie superficielle où les grains sont fins.
- Partie inférieure où les grains présentent une orientation préférentielle normale à la sole en Cu.

- Partie centrale à gros grains (millimétriques).
- Partie supérieure équiaxe à grains fins.

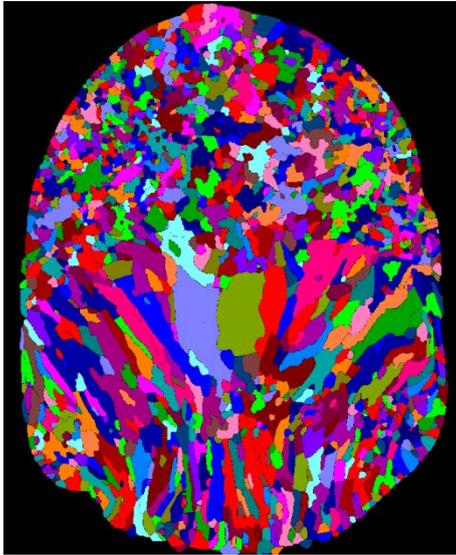


Figure 37 : Visualisation de la microstructure d'un alliage élaboré au four à induction.

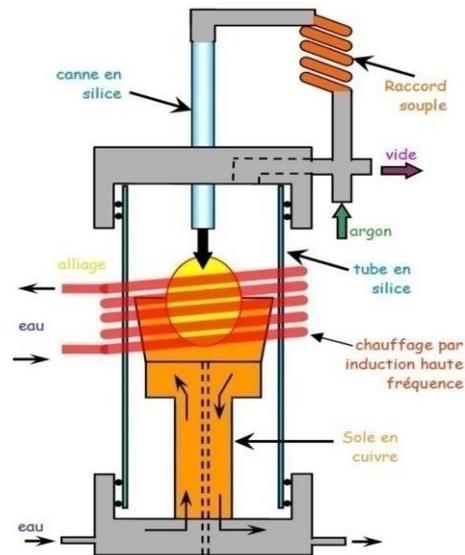


Figure 38 : Schéma de principe du montage permettant l'obtention de lingots par aspiration.

Devant les problèmes de reproductibilité liés aux différences microstructurales (tailles de grains, répartition des phases,...), il a été nécessaire de faire évoluer le montage initial afin d'obtenir des microstructures homogènes, et des pièces dont les dimensions permettent la réalisation d'essais mécaniques de fluage trois points décrits plus loin.

La solution retenue consiste à aspirer le métal en fusion dans une canne en silice via un système de vide primaire (voir Figure 38). La solidification se produit dans des conditions similaires sur l'ensemble du barreau et les microstructures obtenues sont reproductibles. Du diamètre de la tige en silice employée dépend le diamètre final de la pièce. Pour des usages liés aux caractérisations mécaniques, des diamètres internes de 10 mm sont requis tandis que des diamètres de 8 mm satisfont les besoins pour des essais d'oxydation ou de corrosion par les fontes de verres.

### I.3 Fusion par arc électrique

#### I.3.1 Fusion avec le four du LCSM

La fusion à arc, utilisée pour synthétiser certains alliages, est réalisée à l'aide d'une électrode consommable de tungstène dans une enceinte remplie d'argon. Le support de fusion est composé d'une sole en cuivre refroidie à l'eau sous pression. L'arc électrique est amorcé sur une bille de titane qui permet de piéger l'oxygène résiduel.

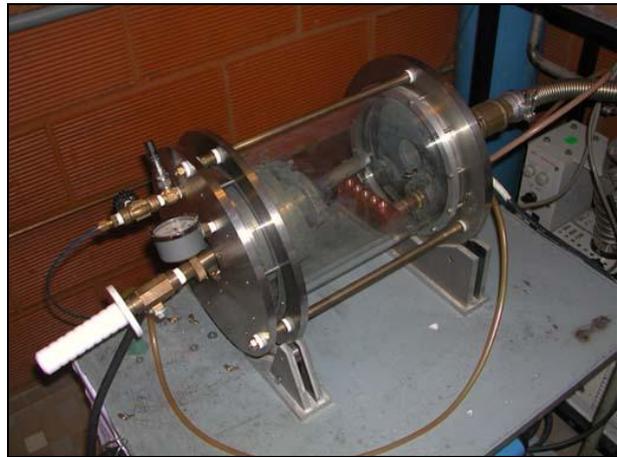


Figure 39 : Four à arc utilisé au LCSM

Le dispositif utilisé permet la réalisation de petits lingots d'environ 7 grammes. Les conditions de solidification ne sont cependant pas maîtrisées : l'orientation des grains est non contrôlée et de nombreux défauts sont présents à l'issue de ces élaborations (retassures, fissures...).

#### I.3.2 Fusion par arc électrique (ONERA)

Dans le cadre de la collaboration tripartite liant le LCSM, Saint-Gobain SEVA et l'Office National d'Etudes et Recherches Aérospatiales (ONERA) pour cette thèse, des élaborations ont été réalisées par le Département Matériaux Métalliques et Procédés (DMMP) de l'ONERA à l'aide d'un four à arc. Ce four d'une puissance de 30 kW permet l'élaboration de lingots par fusion en creuset de cuivre à cavités multiples refroidi par une forte circulation d'eau. Les échantillons obtenus se présentent soit sous la forme de boutons ou de pains allant jusqu'à 60 cm<sup>3</sup>. Les différentes fusions nécessaires à l'obtention d'échantillons homogènes se déroulent sous 250 mbar d'argon après plusieurs balayages sous vide secondaire (10<sup>-6</sup> mbar). On notera que dans ces conditions, la quantité de chrome doit être ajustée en tenant compte de son évaporation lors des synthèses.

## II. Outils de caractérisation thermique et physico-chimique

### II.1 Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle est utilisée dans le cadre de cette étude afin de déterminer d'éventuelles transformations de phases ou d'état au sein des alliages lors de leur exposition à haute température. Elle est réalisée à l'aide d'un appareillage SETARAM TG-ATD 92.

Une première partie de la montée se fait à vitesse élevée ( $20^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$ ) jusqu'à  $1200^{\circ}\text{C}$  car aucune transformation particulière ne se produit dans ce domaine de température. En revanche entre  $1200$  et  $1510^{\circ}\text{C}$ , la vitesse de montée est plus faible ( $5^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$ ) pour obtenir une plus grande précision. Le refroidissement s'effectue selon le chemin inverse.

## II.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

Le LCSM possède un diffractomètre X'Pert Pro PANALYTICAL [104] de géométrie Bragg-Brentano. Il s'agit plus précisément d'une configuration dite  $(\theta-\theta)$ , où l'échantillon est fixe et horizontal alors que la source et le détecteur sont en mouvement. Ce diffractomètre est muni d'une anticathode en cuivre délivrant une radiation qui est filtrée ( $\lambda_{\text{K}\alpha_{1,2}} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) ou monochromatisé à l'aide d'un miroir hybride ( $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Le diffractomètre est piloté par le logiciel « X'Pert Data Collector ».

La détection s'effectue avec le détecteur X'celerator utilisant la technologie STMS (Real Time Multiple Strip) ce qui permet de réduire d'une façon considérable la durée de la mesure et éviter la saturation du détecteur.

Pour cette étude seul le montage en réflexion (présenté à la Figure 40) a été employé.



Figure 40: Le diffractomètre X'pert Pro (montage réflexion)

Les logiciels *Diffra<sup>plus</sup>* Evaluation [105] et *X'Pert HighScore Plus* [104] ont été utilisés pour l'identification des phases. La base de données PDF (*Powder Diffraction File, set 1 à 49*) est incorporée dans ces deux logiciels.

Préalablement à leur caractérisation par diffraction des rayons X, les échantillons sont broyés sous forme de poudres fines (taille de grains  $< 50 \mu\text{m}$ ) à l'aide d'un mortier Labiche puis d'un mortier d'agate.

## **II.3 Observations microscopiques**

### *II.3.1 Préparation des sections polies*

Les échantillons sont enrobés dans une résine à froid de type Epoxy (Escil). Ils sont ensuite polis sous eau à l'aide de papiers *SiC* de granulométrie décroissante (de 80 à 4000). La finition est réalisée sur un drap de référence Magnet ST commercialisé par Escil, avec une suspension de silice colloïdale OPS. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau, dégraissés à l'éthanol en cuve à ultrasons et enfin séchés à l'air.

### *II.3.2 Microscopie optique*

Les échantillons sont caractérisés en microscopie optique à l'aide d'un microscope Olympus BX51 (équipé d'objectifs grossissant 5, 10, 20, 50 et enfin 100 fois). Le logiciel d'acquisition employé est fourni par le fabricant (Olympus DP-Soft) ; les micrographies sont numérisées par un capteur 3 millions de pixels. Les relevés des distances effectués sur les micrographies sont contrôlés à l'aide d'un étalon gradué (Carl Zeiss).

Les attaques métallographiques, lorsqu'elles sont nécessaires, ont été réalisées dans de l'acide sulfurique 36 *N* bouillant additionné de quelques *ml* d'acide chlorhydrique.

### *II.3.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*

Les images à fort grandissement ou nécessitant une grande profondeur de champ sont obtenues à l'aide d'un microscope PHILIPS XL 30, HITACHI 2500, ou HITACHI S4800 avec des tensions d'accélération de 5 à 20 *kV* (Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyse de l'UHP Nancy 1). Une préparation métallographique suivie d'un dépôt d'une mince couche de carbone est nécessaire pour évacuer les charges induites lors de l'observation. Les analyses qualitatives et semi-quantitatives ont nécessité l'utilisation d'un spectromètre EDS, type KEVEX.

## **II.4 La microsonde électronique de Castaing**

Les analyses quantitatives sont effectuées au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyse de l'UHP Nancy 1 à l'aide de deux microsondes électroniques de Castaing de type SX 50 ou SX100 (CAMECA) munies de spectromètres à sélection de longueur d'onde (WDS). Les concentrations de première approximation obtenues par cette technique sont corrigées à l'aide des programmes PAP [106] pour la sonde SX 50 et X-PHI [107] pour la SX 100 (les standards sont des métaux purs).

Les caractéristiques du faisceau sont les suivantes : la tension d'accélération est généralement de 20 kV et le courant de 10 nA. Le volume analysé dans ces conditions, au vu des éléments dosés (Cr, Ta, Ni,...), est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ . Lorsque l'azote doit être dosé, l'absorption de la raie  $K\alpha$  de cet élément ne permet pas le recours à la métallisation.

### III. Essais d'oxydation

#### III.1 Oxydation isotherme

##### III.1.1 Essais thermogravimétriques

Un essai thermogravimétrique consiste à enregistrer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps à une température choisie. L'appareil utilisé est une thermobalance SETARAM TGA92 (Figure 41) asservie à un ordinateur. Les deux parties essentielles de cet appareil sont le four et la microbalance.

Le four, pouvant atteindre  $1600^\circ\text{C}$ , permet d'obtenir la température à laquelle l'échantillon est exposé. La microbalance permet de suivre l'évolution de sa masse en fonction de la température et du temps. La température de l'échantillon est suivie par un thermocouple situé très près de ce dernier.

Si les oxydes formés restent solides et accrochés en surface de l'échantillon, la variation de masse mesurée n'est imputable qu'à leur croissance sur l'échantillon. La sensibilité de mesure est de  $10 \mu\text{g}$  environ dans la gamme de température  $700$  à  $1750^\circ\text{C}$ .

Les plaquettes sont maintenues dans le four grâce à un panier type « araignée » en fils de platine gainés d'alumine, lui-même suspendu au fléau de la balance par un fil de platine nu. Un flux d'air ( $1,5 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ ) préalablement desséché, par passage dans une colonne de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , circule dans le four, de haut en bas.

La variation de la masse de la suspension de l'échantillon consécutive à l'évaporation du platine pour  $T > 1000^\circ\text{C}$  nécessite l'enregistrement d'un « blanc » préalablement à la mesure avec l'échantillon. On retranche ensuite le signal du blanc aux mesures faites sur les alliages à la même température et avec la même suspension.

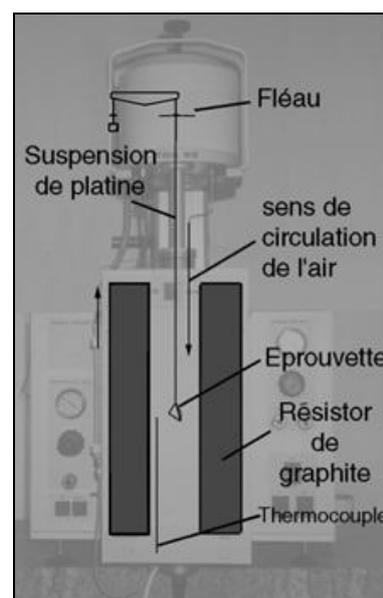


Figure 41 : dispositif de thermogravimétrie

### III.1.2 Protocole expérimental

Les éprouvettes testées sont des parallélépipèdes de dimensions approximatives  $2 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$  ou des disques de  $8 \text{ mm}$  de diamètre et de  $2 \text{ mm}$  d'épaisseur. La surface de l'échantillon est comprise entre  $1,5$  et  $3,5 \text{ cm}^2$ . Les plaquettes sont polies au papier SiC jusqu'à une granulométrie de 1200, les arêtes vives étant systématiquement adoucies pour éviter les effets d'angle (oxydation simultanée par deux faces) et pour éviter la desquamation locale de la couche d'oxyde. Après polissage, les plaquettes sont nettoyées aux ultrasons sous éthanol, séchées, mesurées et pesées.

L'introduction de l'échantillon dans le four se fait à l'ambiante avant l'application du cycle de température comprenant :

- Montée en température à  $10^\circ\text{C} \times \text{min}^{-1}$  de l'ambiante à la température d'essai,
- Maintien isotherme généralement compris entre 20 et 100 heures,
- Retour à la température ambiante à  $5^\circ\text{C} \times \text{min}^{-1}$ .

La vitesse de descente est fixée à une valeur suffisamment faible pour éviter au maximum la desquamation des oxydes en surface de l'alliage afin de pouvoir en préserver le plus possible pour les observations post-essais (limitation des contraintes thermiques).

Par convention, les origines des temps et des masses sont prises au début du palier isotherme. L'échantillon est introduit dans le four avant la montée en température dans le souci de reproduire au maximum ce qui se passe dans des conditions industrielles, à savoir une montée en température progressive sous air jusqu'aux conditions d'emploi.

Comme indiqué précédemment, des essais à blanc ont été réalisés à diverses températures ( $1100$ ,  $1200$  et  $1300^\circ\text{C}$ ) afin de quantifier la volatilisation des oxydes de platine (Figure 42). Toutes les courbes d'oxydation des alliages sont corrigées de ces valeurs de perte de masse du platine en vue d'obtenir des valeurs aussi précises et fiables que possible des variations de masse des seuls échantillons en cours d'oxydation.

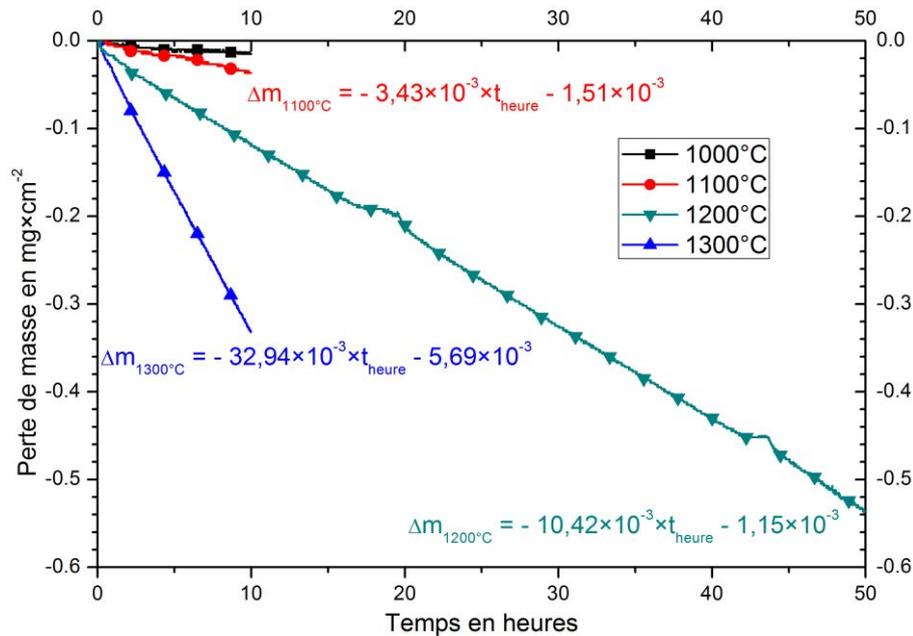
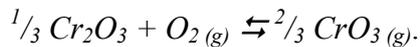


Figure 42 : Perte de masse des suspensions en platine de la thermobalance entre 1000°C et 1300°C

La perte de masse du platine est de  $0,0104 \text{ mg} \times \text{h}^{-1}$  à 1200°C et de  $0,0329 \text{ mg} \times \text{h}^{-1}$  à 1300°C pour la thermobalance TGA92, ces deux températures étant les plus utilisées au cours de ces travaux.

### III.1.3 Contribution de la volatilisation de la chromine

Nous avons montré au Chapitre 1.III.1.7 que la chromine est sujette à la réaction d'oxydation:



A haute température, la vitesse de volatilisation de l'oxyde de chrome au degré +VI est importante et conduit à une perte de masse de l'échantillon lors de son exposition à l'air ou sous oxygène. Aux températures considérées, ce phénomène se traduit par une cinétique dite de Tedmon avec une vitesse de formation de la chromine qui devient inférieure à celle de sa volatilisation. Les prises de masse en condition isotherme évoluent alors selon une loi du type

$$\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{2 \times K_N \times t} - K_v \times t.$$

Dans le but de mieux quantifier les pertes de masse imputables à la formation de  $\text{CrO}_3$ , de la poudre de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a été compacté à froid. Cette poudre a été préparée par broyage des couches d'oxyde de chrome qui se sont desquamées aux cours des différents essais. Un essai thermogravimétrique a ensuite été mené avec trois paliers isothermes, successivement à 1100, 1200 et 1300°C.

La volatilisation de la suspension en platine a été prise en compte en réalisant une mesure en tous points semblable (en terme de flux gazeux, de cycle de température et de durée de palier), mais sans échantillon. La Figure 43 présente le résultat de ces essais. Pour chaque température, une perte de masse linéaire est observée et il est possible d'en déterminer la pente qui correspond par ailleurs à la constante de volatilisation. Les valeurs obtenues sont regroupées au sein du Tableau 9 et reportées dans un graphe  $\ln(K_v) = f(T^{-1})$  à la Figure 44.

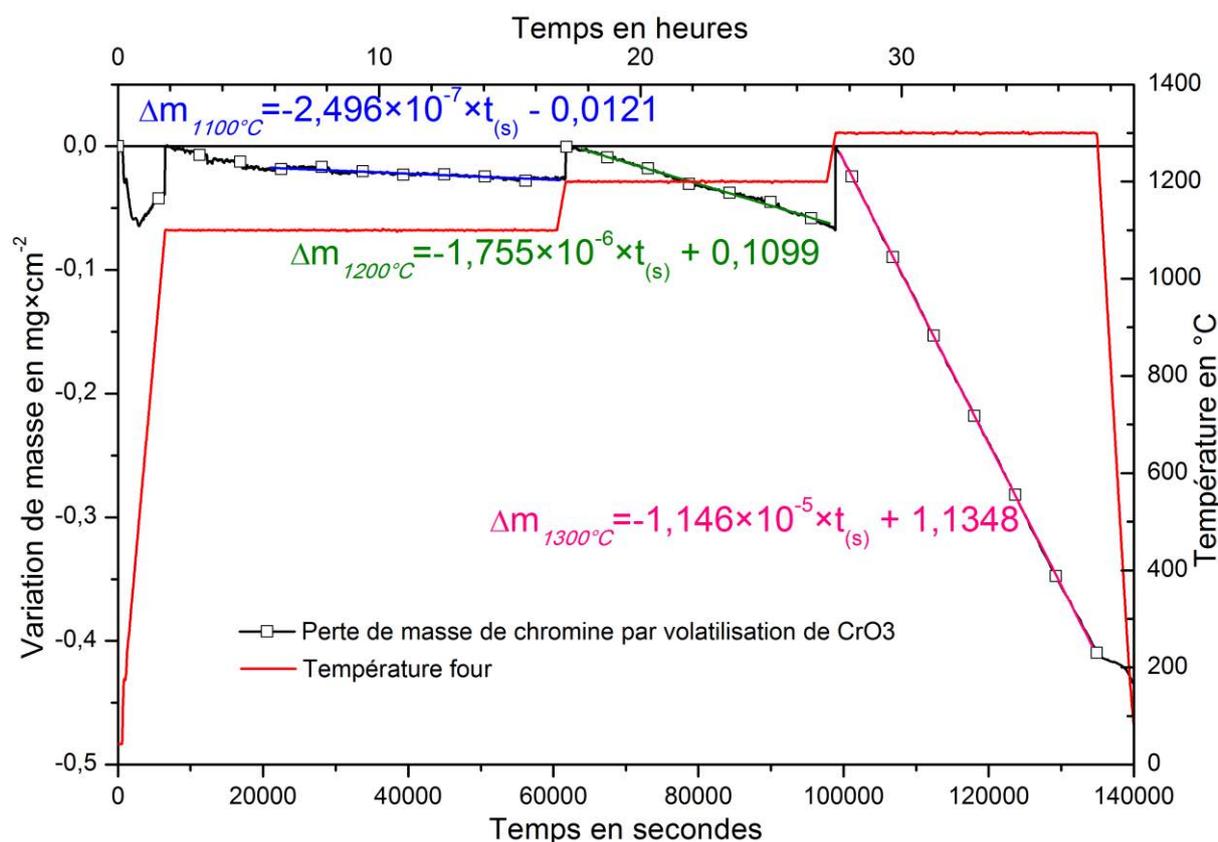


Figure 43 : Pertes de masse liées à la vaporisation de  $Cr_2O_3$  en  $CrO_3$  à 1100, 1200 et 1300°C et cinétiques de vaporisation associées

Tableau 9 : Evolution des valeurs de  $K_v$  ( $\times 10^{-10} g \times cm^{-2} \times s^{-1}$ ) et des énergies d'activation pour la volatilisation de la chromine à différentes températures

Température en °C	Cette étude	D'après DiMartino [2]	D'après Berthod [108]	D'après Zamoum [109]
1100	2,5	2,3	87	-
1150	-	12,5	-	-
1200	17,6	44,7	157	-
1300	114,6	-	276	65,5
<b>Energie d'activation en <math>kJ \times mole^{-1}</math></b>	343	499	103	-

L'évolution linéaire de  $K_v$  en fonction de  $T^{-1}$  permet d'extraire l'énergie d'activation de cette réaction sous  $P(O_2) = 0,2 \text{ atm}$ . Elle est estimée à  $343 \text{ kJ}\times\text{mole}^{-1}$ . Ce résultat a été comparé aux résultats de Di Martino, Berthod et Zamoum (Tableau 9 et Figure 44).

A l'exception des données de Berthod, obtenues sur des alliages binaires Ni-30 wt.%Cr [108], les ordres de grandeurs sont comparables.

On peut ainsi estimer que la perte de masse liée à la formation de  $CrO_3$  est voisine de  $0,04 \text{ mg}\times\text{cm}^{-2}\times\text{h}^{-1}$  à  $1300^\circ\text{C}$  dans les conditions du laboratoire. L'influence de la volatilisation sur les courbes de thermogravimétrie est donc faible devant les vitesses d'oxydation de ces alliages.

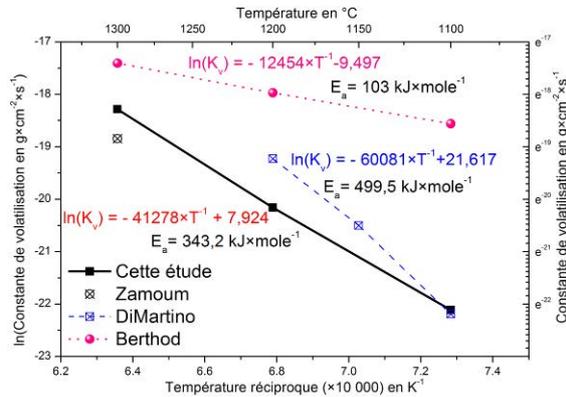


Figure 44 : Représentation d'Arrhenius des constantes  $K_v$  en fonction de  $T^{-1}$

Toutefois, compte tenu de l'amortissement progressif des cinétiques paraboliques, son importance augmente avec la durée d'oxydation et devient significative pour des traitements de longue durée.

Cette modélisation est parfois rendue difficile quand l'oxydation de l'alliage devient catastrophique et la prise de masse linéaire, ou bien quand la volatilisation d'oxyde est trop importante. De même, la nitruration dont souffrent les alliages riches en Cr gêne bien souvent la détermination d'une valeur de  $K_p$  précise.

### III.1.4 Essais isothermes en four

Des essais en four tubulaire ou à moufle ont été réalisés pour comparer le comportement d'alliages dans des conditions strictement identiques.

L'atmosphère oxydante est l'air ambiant. La préparation des échantillons est identique à celle décrite pour les essais de thermogravimétrie. Les échantillons sont placés au sein de nacelles en alumine, en s'assurant qu'ils ne soient pas collés les uns aux autres afin d'éviter l'imbrication des oxydes lors de l'oxydation. Les nacelles sont enfournées à température ambiante. Les échantillons sont pesés à l'issue du cycle en température.

## III.2 Oxydation cyclique

Dans les environnements industriels les pièces subissent des chocs thermiques en raison d'arrêts de production ou encore pour des impératifs de maintenance. Ces retours à

température ambiante, à des vitesses plus ou moins rapides, engendrent de fortes contraintes thermiques en raison des différences de coefficients de dilatation parfois très importantes entre l'alliage et son oxyde. Il est donc nécessaire de compléter les données obtenues sur les alliages en oxydation isotherme par des tests d'oxydation cyclique.

Des éprouvettes de géométrie et de dimensions semblables à celles des essais en oxydation isotherme sont employées. La préparation de surface consiste en un polissage sous eau jusqu'à une granulométrie 1200.

Deux protocoles expérimentaux ont été suivis. Le premier consiste en une succession de maintiens haute température d'une heure suivis d'une trempe à l'air durant 15 minutes. Le second (nommé « protocole SEVA ») reprend les conditions employées par Michon [1], à savoir une succession de maintiens de 23 heures à haute température suivis de trempes à l'air d'une heure et de pesées. Dans chaque cas, les alliages sont rapidement introduits dans l'enceinte du four qui est préalablement réglé à la température choisie pour l'essai.

Le relevé de la perte de masse surfacique de chaque échantillon en fonction du nombre de cycles appliqués permet d'effectuer un classement relatif des alliages en fonction de leur vitesse de desquamation.

Il faut noter que ces conditions de refroidissement sont particulièrement sévères. En effet la vitesse de refroidissement moyenne d'une pièce de quelques dizaines de kilogrammes doit être bien moindre que celle des éprouvettes d'environ 2 grammes testées en laboratoire.

## ***IV. Essais mécaniques***

### **IV.1 Essais de microdureté Vickers**

Les mesures de microdureté ont été effectuées à l'aide d'un microduromètre Buehler MicroMet 5104, à température ambiante. L'appareil permet de réaliser des filiations grâce à une platine mobile dans le plan horizontal.

Ce type d'essais consiste à mesurer, à l'aide d'un dispositif optique approprié, les diagonales de la marque laissée par un pénétrateur pyramidal en diamant à base carrée dont l'angle au sommet est de 136°.

La charge appliquée par la pointe en diamant peut varier dans une gamme allant de 1 kilogramme à 10 grammes, la charge employée étant le plus souvent 100 grammes ( $HV_{0,1}$ ). Le temps d'indentation retenu est de 10 secondes par empreinte. Afin d'assurer la représentativité des résultats, au moins 20 mesures de dureté sont effectuées par échantillon.

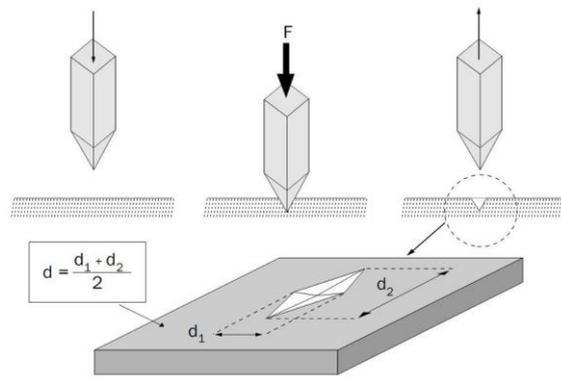


Figure 45 : Schéma de principe de la réalisation d'un essai de dureté Vickers

La dureté Vickers est donnée par la relation suivante :

$$HV = 2 \times \sin(68^\circ) \times \frac{0,102 \times F}{\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2} \approx 1,8544 \times \frac{P}{d^2} \quad \text{Équation 1}$$

$HV$  représente la dureté Vickers en  $kgf \times mm^{-2}$ ,  $F$  est la charge appliquée en  $N$ ,  $P$  est la charge appliquée en  $kgf$ ,  $d_1$  et  $d_2$  sont les longueurs des deux diagonales de l'empreinte en  $mm$  dont la moyenne est  $d$ , enfin 0,102 est un terme de conversion entre les  $N$  et les  $kgf$  ( $g^{-1}$ ).

## IV.2 Essais de fluage 3 points

En raison des difficultés d'élaboration, les dimensions des échantillons sont assez réduites et ne permettent pas la mise en œuvre d'essais de traction. Des essais mécaniques de fluage trois points à haute température ont donc été effectués au CRIR (Figure 46). Les éprouvettes testées sont des parallélépipèdes de dimensions  $30 \times 8 \times 2 \text{ mm}^3$  découpés par électroérosion.

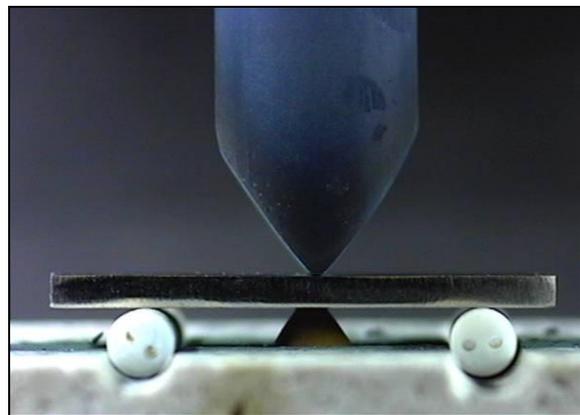


Figure 46 : Montage de fluage trois points.

Le fluage flexion trois points consiste à appliquer une force  $F$  constante par l'intermédiaire d'une tige en alumine surmontée de poids sur la partie centrale de l'éprouvette (d'épaisseur  $h$  et de largeur  $b$ ) dont les deux extrémités reposent sur des rondins en alumine espacés d'une distance  $L$ .

La contrainte maximale subie par l'échantillon sur l'extrados est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_{\max} = \frac{3}{2} \times \left( \frac{F \times L}{b \times h^2} \right) \quad \text{Équation 2}$$

Les échantillons sont en premier lieu chauffés jusqu'à la température voulue, à savoir 1200 ou 1250°C. Une fois le palier isotherme atteint, ils sont maintenus en l'état durant quelques heures avant que la charge ne soit appliquée (31 ou 45 MPa).

## V. Essais de corrosion en milieu « verre fondu »

### V.1 Composition des verres

Les essais ont été effectués avec deux verres dont les compositions moyennes sont reportées au Tableau 10:

- un verre sodo-calcique d'isolation nommé C3.
- un verre très haute alumine (THA).

Tableau 10 : Composition des verres C3 et THA (% massique)

Composant	Formule	C3	THA
<i>Silice</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	65,00	43,1
<i>Anhydride sulfurique</i>	<i>SO<sub>3</sub></i>	0,10	0,05
<i>Fer total exprimé en</i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,13	4,90
<i>Alumine</i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	3,31	22,4
<i>Chaux</i>	<i>CaO</i>	7,30	14,5
<i>Magnésie</i>	<i>MgO</i>	3,00	0,77
<i>Oxyde de sodium</i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	15,70	6,7
<i>Oxyde de potassium</i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	1,25	5,1
<i>Anhydride borique</i>	<i>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	4,10	-
<i>Baryte</i>	<i>BaO</i>	-	0,35
<i>Anhydride phosphorique</i>	<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	-	0,12
<i>Oxyde de manganèse</i>	<i>MnO<sub>2</sub></i>	0,014	0,23
<i>Oxyde de chrome</i>	<i>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,008	-
<i>Oxyde de titane</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>	0,022	0,7
<i>Oxyde de molybdène</i>	<i>MoO<sub>3</sub></i>	0,003	-
<i>Oxyde de nickel</i>	<i>NiO</i>	0,001	-
<i>Oxyde de strontium</i>	<i>SrO</i>	-	0,68

## V.2 Essais d'immersion

Les alliages sont découpés en plaquettes d'environ 2 mm d'épaisseur. Ces dernières sont polies jusqu'à une granulométrie de 4000 et leurs arêtes vives légèrement adoucies.

Les épaisseurs des plaquettes sont ensuite mesurées à l'aide d'un palmer avec une précision de l'ordre de 0,01 mm. Elles sont ensuite collées au fond d'un creuset d'alumine par un ciment de zirconite selon le schéma présenté à la Figure 47.

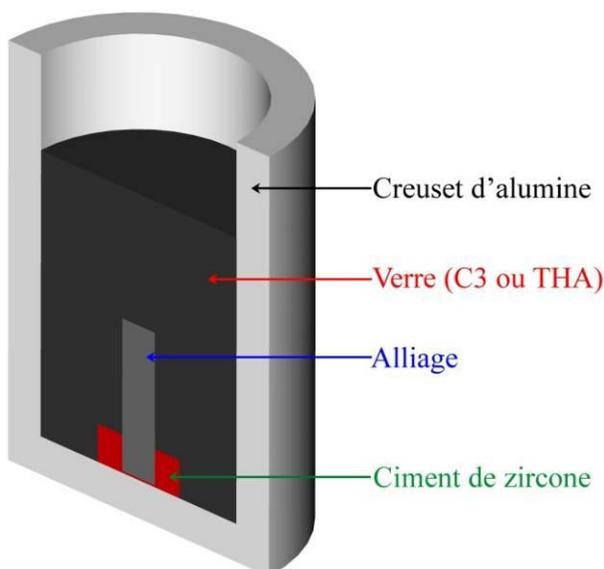


Figure 47 : Vue en coupe du montage creuset/échantillon utilisé

Après séchage de la pâte de scellement (24 heures), les creusets sont remplis d'une quantité déterminée du verre étudié, enfournés à 20°C puis chauffés jusqu'à la température voulue. Les pertes d'épaisseurs sont déduites des analyses d'images réalisées sur les sections polies.

## V.3 Essais d'immersion couplés aux mesures électrochimiques

### V.3.1 Montage expérimental

La Figure 48 détaille le montage expérimental :

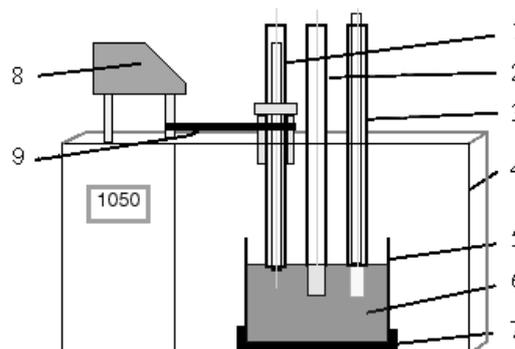


Figure 48 : Montage pour essais électrochimiques dans le verre fondu.  
(a) vue d'ensemble (b) schéma en coupe.

Une quantité de 1,5 kg de verre (6) est contenue dans un creuset (5) en Pt-10Rh ( $\Phi=120$  mm,  $h=130$  mm, ép.=2 mm). L'ensemble est placé sur un support en ciment réfractaire de type Zircoram (7) dans un four Thermolyne 46200 (4). La gamme de température utile du four est de 800 à 1600°C. La partie haute du four est percée afin de permettre le passage des électrodes (1, 2 et 3). Celles-ci sont maintenues à hauteur désirée par un système de serrage

doux (par écrasement de joints de type Viton). L'électrode de travail peut être reliée à un moteur pas à pas à affichage digital de la vitesse (8) à l'aide d'une courroie (9).

Avant tout essai électrochimique, le verre est affiné par un traitement thermique adapté : montée en température de la fritte à  $10^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$ , palier de 2 heures à  $1050^{\circ}\text{C}$ , palier de 2 heures à  $1150^{\circ}\text{C}$  et enfin 4 heures à  $1050^{\circ}\text{C}$ . Si ces étapes sont omises, la présence de bulles dans le verre perturbe les enregistrements électrochimiques.

Après chaque essai ayant conduit à sa pollution par les ions du métal ou de l'alliage testé en corrosion, le verre est renouvelé.

### V.3.2 Electrodes utilisées

#### V.3.2.a Électrode de comparaison

Cette électrode doit posséder les qualités suivantes : elle doit toujours garder le même potentiel au cours des expériences, ne doit pas être dissoute par le verre et doit rester stable pour des températures comprises entre  $800^{\circ}\text{C}$  et  $1500^{\circ}\text{C}$ . La zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) dopée à l'yttrine présente une bonne résistance aux variations de température, est inerte chimiquement vis à vis du verre C3, est un bon conducteur ionique via les ions  $\text{O}^{2-}$ . Cette dernière propriété permet de réaliser une électrode de comparaison, basée sur le couple redox  $\text{O}_2/\text{O}^{2-}$ . Cette électrode est composée d'un fil de platine, gainé dans un bifilaire et séparé du verre fondu par un bâtonnet de  $\text{ZrO}_2$  (Figure 49). Le contact céramique-platine est réalisé par l'application d'une laque de platine et les différents éléments sont scellés avec un ciment à base de zircone (Zirconia 904 de Cotronics Corp., fournisseur Final). Le bâtonnet doit être au contact de l'air ( $P(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$ ) d'un côté, et du verre de l'autre côté. L'introduction de ce gaz se fait dans l'autre partie du bifilaire. Ce type d'électrode couramment employé au LCSM [1, 2, 101], a démontré son efficacité et sa robustesse.

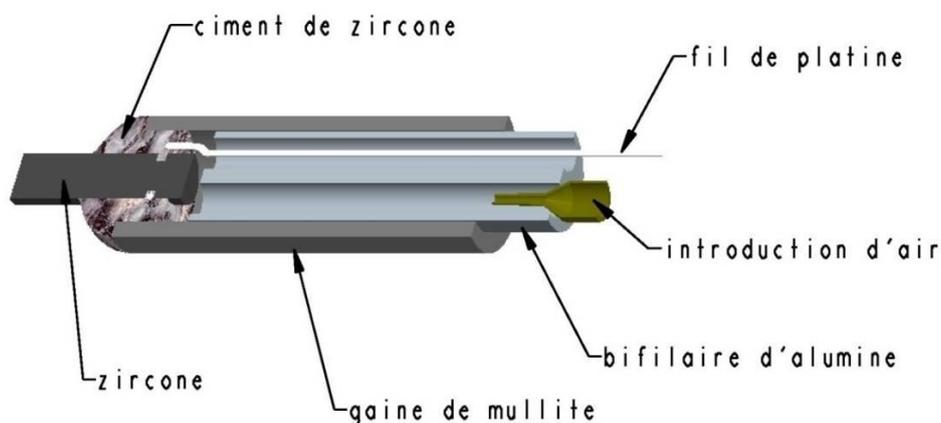


Figure 49 : Schématisation de l'électrode de comparaison.

### V.3.2.b Contre électrode

Elle est constituée d'une plaque de platine de 2,5 cm de longueur et de 1 cm de largeur, montée sur une canne de mullite. La plaque est soudée par microsoudage par points à un fil de platine qui assure la connexion. Le ciment silico-alumineux (type Resbond 989 de Cotronics corp.) rend le montage étanche et solidaire. Deux électrodes identiques sont couplées (afin d'augmenter la surface) durant les mesures électrochimiques.

### V.3.2.c Electrode de travail

Pour l'étude de métaux ou alliages, une éprouvette de 5,5 mm de diamètre et d'environ 4 cm de long est montée sur une canne d'alumine. Un contact fiable entre l'alliage et le fil de Pt est obtenu par soudure par points. Le ciment silico-alumineux (Resbond 989) rend le montage étanche et solidaire. L'éprouvette est polie au papier SiC jusqu'au grain 4000 avant d'être montée. Un nettoyage à l'éthanol suivi d'un séchage est effectué avant essai.

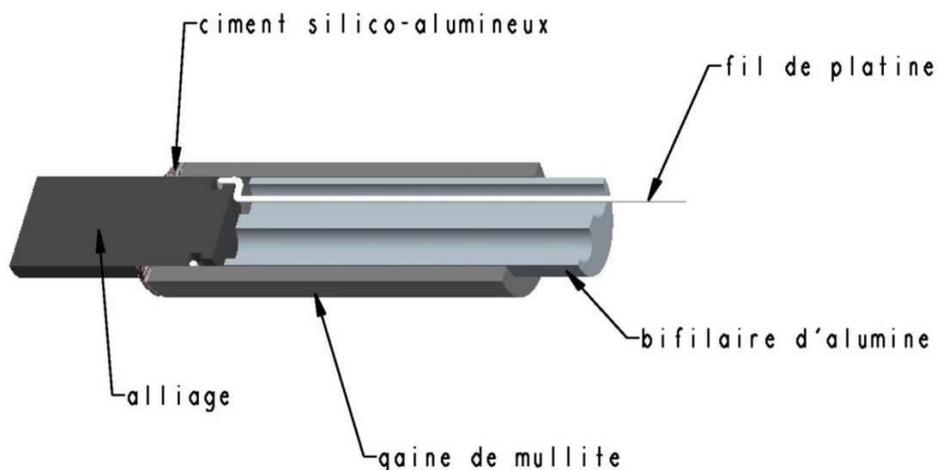


Figure 50 : Schématisation de l'électrode de travail

## V.4 Méthodes électrochimiques

Nous avons réalisé tous les essais électrochimiques à l'aide d'une unité potentiostatique Princeton modèle 263A pilotée par le logiciel de corrosion EG&G Perkin Elmer M352.

Nous avons déterminé pour chacun des alliages étudiés les résistances de polarisation par la méthode de Stern-Geary et tracés les courbes intensité-potentiel correspondantes.

### V.4.1 *Suivi du potentiel de corrosion et mesure de résistance de polarisation (Méthode de Stern-Geary)*

Cette méthode consiste à suivre le potentiel de corrosion de l'alliage dans le verre tout en mesurant à intervalles réguliers (généralement deux heures) la résistance de polarisation. La mesure de la résistance de polarisation se fait par un balayage de  $-14$  à  $+14$  mV de part et

d'autre du potentiel de corrosion à la vitesse de  $600 \text{ mV} \times \text{h}^{-1}$ . Nous pouvons ainsi déterminer la pente ( $R_p^{-1}$ ) de la courbe intensité-potentiel obtenue :

$$\frac{1}{R_p} = \frac{di}{dE} \text{ pour } E = E_{cor} \quad \text{Équation 3}$$

Valeur liée au courant de corrosion par la relation :

$$i_{cor} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Équation 4}$$

L'erreur estimée sur les valeurs de  $R_p$  est de l'ordre de 10 % en raison des fluctuations des mesures dues à la méthode employée.

Dans ces milieux particuliers, la résistance de polarisation ne peut être prise en compte qu'à un niveau relatif : elle donne une estimation de la résistance à la corrosion et permet la comparaison des alliages et des milieux entre eux, mais n'a pas de caractère absolu.

#### V.4.2 Tracé des courbes intensité-potentiel

Ces courbes sont tracées à partir du potentiel d'équilibre de l'alliage dans le verre jusqu'à environ  $200 \text{ mV}$ . Cette méthode est destructive et modifie l'état de surface du matériau. En accord avec la norme ASTM 65-87, la vitesse de balayage a été fixée à  $600 \text{ mV} \times \text{h}^{-1}$ .

---

## Chapitre 3. Comportement du chrome en oxydation à l'air à 1300°C

L'oxydation à l'air du chrome et de ses alliages se traduit par la formation d'une couche plus ou moins protectrice de chromine. Les mécanismes de croissance de cette couche sont abondamment discutés dans la littérature et rappelés au Chapitre 1.III. Au-delà de 1000°C, la chromine s'oxyde au contact de l'air en  $CrO_3$  volatil.

Peu d'études tiennent compte de la formation de nitrures de chrome qui est pourtant toujours associée à l'oxydation lors de l'exposition du chrome pur à l'air à haute température. Outre le fait qu'ils peuvent avoir un rôle sur la cinétique d'oxydation [89], ces nitrures extrêmement durs (jusqu'à 1400 Vickers [92]) sont susceptibles de nuire à la ductilité déjà médiocre du chrome à basse température et aux propriétés mécaniques des alliages de chrome en général.

La première partie de ce chapitre est donc dédiée à l'étude du comportement en oxydation du chrome à haute température afin de mieux comprendre le mécanisme menant à la nitruration des pièces et de tenter de le quantifier. La seconde partie consiste à proposer une solution pour limiter ce phénomène lors de l'oxydation à haute température des alliages développés dans le cadre de ce travail.

### ***I. Comportement du chrome en oxydation à l'air à 1300°C***

La Figure 51 donne à titre d'exemple le résultat du suivi thermogravimétrique  $\Delta m/S = f(t)$  enregistré pour le chrome pur sous 1 atmosphère d'air industriel et sous oxygène à la température de 1300°C.

Dans les deux cas, les échantillons présentent une forte prise de masse dans les premiers instants d'exposition. Après quelques heures d'essai, des discontinuités suivies de gains de masse rapides sont observées sur les courbes, qui indiquent qu'après 100 heures d'essais la prise de masse à l'air est du double de celle observée dans l'oxygène.

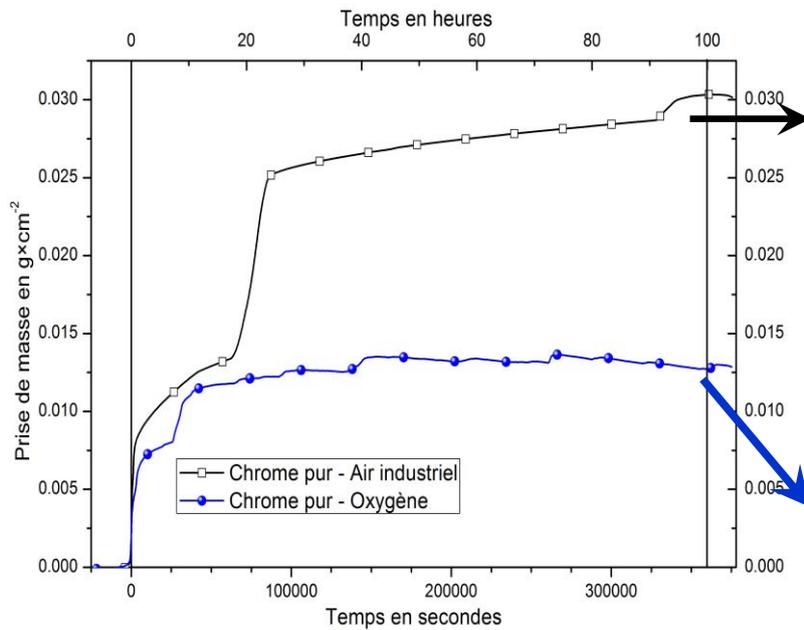


Figure 51 : Prises de masses en fonction du temps d'exposition de chrome pur sous 1atm d'air industriel (a) et sous 1atm d'oxygène (b) à 1300°C

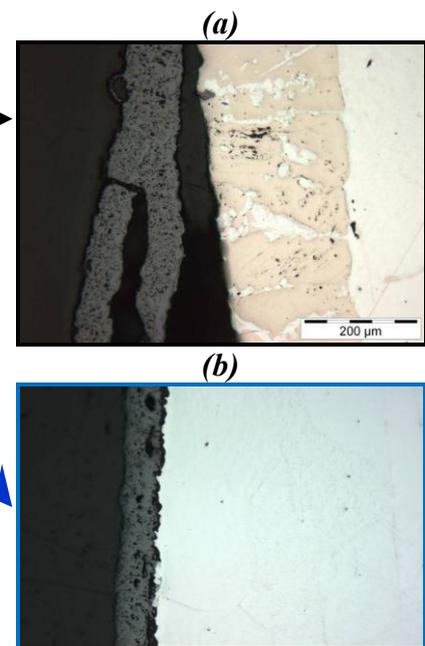


Figure 52 : Chrome pur après 100 h sous 1 atm d'air industriel (a) et sous 1 atm d'O<sub>2</sub> (b) à 1300°C

Les observations (Figure 52-a) réalisées sur l'échantillon exposé à l'air révèlent la présence d'une couche d'oxyde légèrement convolutive sur sa partie externe et peu adhérente au substrat, d'une couronne de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de  $\text{Cr}_2\text{N}$  sous l'interface substrat/couche d'oxyde et de nitrures au niveau des joints de grains. L'échantillon exposé sous  $\text{O}_2$  développe une couche d'oxyde plutôt compacte et couvrante d'environ 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et aucune oxydation interne n'est observée (Figure 52-b).  $\text{Cr}_2\text{N}$  n'est pas attendu à 1300°C pour cette valeur de pression partielle d'azote ( $\approx 10^{-6} \text{atm N}_2$ ).

Après détermination des pourcentages surfaciques de l'oxyde et du nitrure, la prise de masse associée à l'azote contenu dans la couche superficielle de  $\text{Cr}_2\text{N}$  peut être calculée et n'excède pas 1,1  $\text{mg} \times \text{cm}^{-2}$ . Ce résultat ne peut justifier totalement l'écart entre les prises de masses finales qui doit plutôt être corrélé à la différence de  $P(\text{O}_2)$  (volatilisation de  $\text{CrO}_3$  plus élevée dans le cas de l'oxygène pur).

Ces résultats soulèvent deux questions :

- i. Celle de la validité des valeurs des constantes paraboliques d'oxydation dans les cas où les nitrures sont présents,
- ii. Celle du mode d'accès de l'azote au niveau de l'interface métal-oxyde au cours de l'exposition à haute température.

Pour y répondre, nous avons tenté de dissocier les phénomènes d'oxydation et de nitruration selon la méthodologie définie ci-après.

## II. Méthodologie

Trois types d'essais ont été menés:

1. Essai thermogravimétrique<sup>‡</sup> de 12 heures à 1300°C sur un échantillon de chrome pur sous 1 atmosphère d'azote ( $< 3 \text{ ppm } H_2O$ ,  $< 2 \text{ ppm } O_2$ ).
2. Oxydation pendant 20 heures sous  $O_2$ , refroidissement lent jusqu'à la température ambiante, suivi d'un essai thermogravimétrique sous 1atm d'azote pendant 12 heures ( $< 3 \text{ ppm } H_2O$ ,  $< 2 \text{ ppm } O_2$ ).
3. Essai thermogravimétrique de 20 heures à 1300°C sur un échantillon de chrome pur sous 1 atmosphère d'oxygène ( $< 3 \text{ ppm } H_2O$ ), puis, sans changement de température, de 12 heures sous 1 atmosphère d'azote.

Afin d'assurer un maximum de reproductibilité, tous les échantillons étudiés sont issus d'un barreau de chrome de haute pureté (99,7+ %) commercialisé par Alfa Aesar et préparé par HIP (Hot Isostatic Pressing). Les caractéristiques dimensionnelles des échantillons sont présentées au Tableau 11.

Tableau 11 : Caractéristiques des échantillons utilisés pour étudier la nitruration

<i>Echantillon</i>	<i>Hauteur en mm</i>	<i>Diamètre en mm</i>	<i>Masse en mg</i>	<i>Surface en cm<sup>2</sup></i>	<i>Volume en cm<sup>3</sup></i>	<i>Type d'essais à 1300°C</i>
<i>Cr HIP 1</i>	3,85	5,10	554,8	1,025	0,0786	Nitruration 12 h
<i>Cr HIP 2</i>	3,86	5,10	557,5	1,027	0,0789	Oxydation 20 h Nitruration 12 h
<i>Cr HIP 3</i>	3,86	5,10	551,5	1,027	0,0789	Oxydation 20 h + Nitruration 12 h

<sup>‡</sup> Après polissage jusqu'à une granulométrie de 1200, les échantillons sont suspendus dans la thermobalance à température ambiante (Montée en température à  $10^\circ C \times min^{-1}$ , palier isotherme à 1300°C, descente en température à  $5^\circ C \times min^{-1}$ ). Atmosphère : oxygène ou azote (Alfa Gaz 1) selon expérience.

### III. Résultats des essais d'oxydation/nitruration sur chrome pur à 1300°C

#### III.1 Nitruration du chrome à 1300°C sous N<sub>2</sub> (1 atm)

Le thermogramme obtenu après 12 heures d'exposition sous N<sub>2</sub> est présenté Figure 53(a). Il présente deux parties paraboliques. La première se limite aux 40 premières minutes de l'essai (jusqu'à la flèche noire) et peut être liée à l'oxydation de surface observée sur l'échantillon à l'issue du test ( $P(O_2) \approx 2 \times 10^{-6} \text{ atm}$ ). La seconde, au-delà de la flèche, est associée très majoritairement à la pénétration d'azote dans le matériau. L'évolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps :  $(\Delta m - \Delta m_0) / S = f(\sqrt{t - t_0})$ , où  $\Delta m_0$  et  $t_0$  sont les valeurs correspondant à la discontinuité, montre un comportement linéaire traduisant la limitation du phénomène par la diffusion en phase solide (Figure 53(b)). Les valeurs des constantes paraboliques correspondantes sont rapportées au Tableau 13.

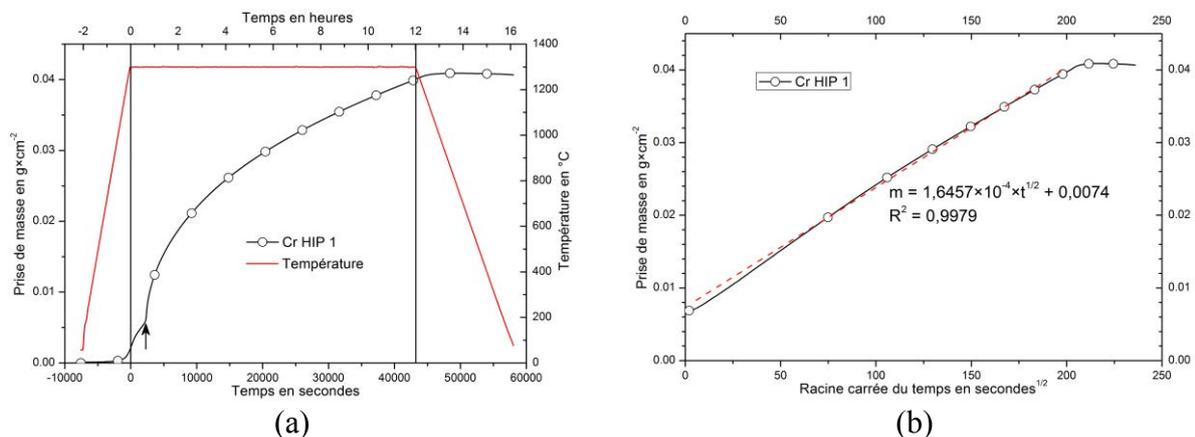


Figure 53 : Thermogramme de l'échantillon Cr HIP 1 sous azote (a) et mise en évidence d'une cinétique parabolique après 40 minutes (b).

Les observations de surface faites après cet essai montrent qu'une couche de chromine duplex est présente à la surface de l'échantillon (Figure 54). La partie interne (25 μm d'épaisseur) est relativement dense alors que la partie externe est très convolutive et rappelle les résultats des essais d'oxydation de Kofstad sous de faibles pressions d'oxygène [62].

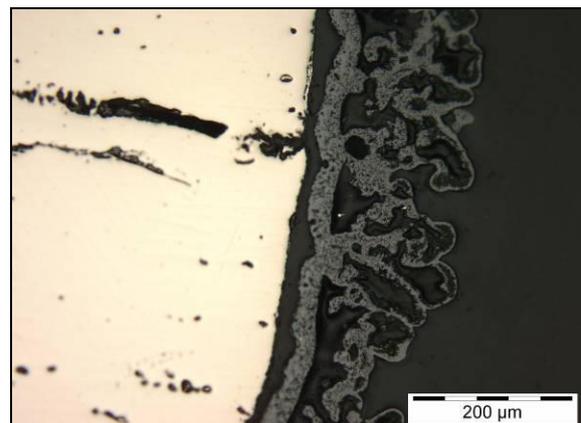


Figure 54 : Couche superficielle d'oxyde formée sur le chrome sous  $P(N_2) = 1 \text{ atm}$  ( $P(O_2) \approx 2 \times 10^{-6} \text{ atm}$ ) à 1300°C

Une vue d'ensemble de la pièce, découpée perpendiculairement à son axe, est présentée à la Figure 55, le Tableau 12 rassemblant les principales données de cet essai.

Sous la couche d'oxyde, une épaisse couronne de  $Cr_2N$  s'est formée au cours du maintien à haute température. A cœur, les contours des grains sont soulignés par de fins liserés de  $Cr_2N$ , preuve d'une diffusion plus rapide de l'azote aux joints de grains. De nombreuses fissures perpendiculaires au substrat apparaissent également dans la couche de nitrure.

Le diamètre final (Tableau 12) de l'échantillon est nettement supérieur au diamètre initial, preuve d'une expansion volumique importante lors de la transformation. Le coefficient d'expansion volumique lié à la transformation de Cr en  $Cr_2N$ <sup>§</sup>, calculé à partir des données cristallographiques (fiches JCPDS n°1804235 et 1008647 respectivement) est évalué à 1,232.

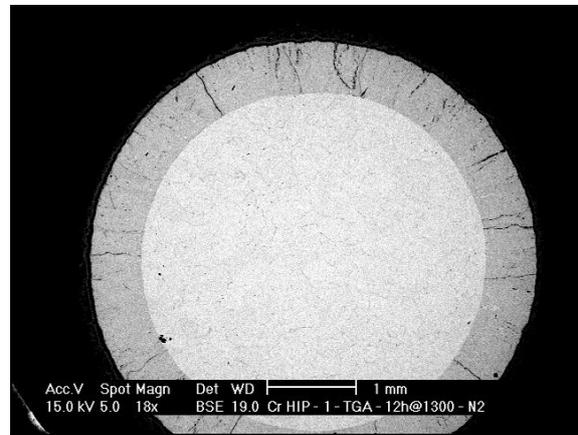


Figure 55 : Faciès de nitruration de l'échantillon Cr HIP 1 après 12 heures à 1300°C sous azote pur

Cette valeur montre que la couche de nitrure est soumise à d'importantes contraintes de compression à haute température qui sont probablement à l'origine de la fissuration, qu'elle se produise à chaud ou suite aux sollicitations thermomécaniques lors de la descente en température.

Tableau 12 : Principales données relatives à l'essai de nitruration de Cr HIP 1

$\Delta m$ [mg]	Diamètre initial [mm]	Diamètre final [mm]	Épaisseur de la couche de nitrure [ $\mu m$ ]	Volume estimé de nitrure [ $mm^3$ ]
41,94	5,10	5,275	$590 \pm 5$	340

Compte tenu des mesures réalisées, la perte en chrome liée à l'oxydation conduit à une perte d'épaisseur moyenne de 13  $\mu m$ . Si ce chrome est intégralement oxydé en  $Cr_2O_3$ , l'épaisseur de la couche d'oxyde est de l'ordre de 28  $\mu m$ . Ce résultat est en accord avec nos observations puisque l'épaisseur de la couche la plus dense y est estimée à environ 25  $\mu m$ .

<sup>§</sup> D'un point de vue cristallographique, le composé  $Cr_2N$  adopte une structure hexagonale compacte  $P-31m$  avec 3 unités par maille, les paramètres de maille  $a$  et  $c$  étant respectivement égaux à 0,4826 nm et 0,4472 nm [108]

L'analyse d'image indique que la couche de  $Cr_2N$  s'étend sur  $590 \pm 5 \mu m$ , ce qui correspond à une nitruration de près de 57 % de l'échantillon initial. La prise de masse en azote est évaluée à 41,1 mg à partir de l'épaisseur de la couche de  $Cr_2N$  observée. Ces valeurs sont à comparer au gain de masse total ( $Cr_2N + Cr_2O_3$ ) lors de l'essai thermogravimétrique, égal à 41,94 mg.

L'ordre de grandeur est respecté mais il est possible que la volatilisation d'une partie de la chromine sous forme de  $CrO_3$  doive être prise en compte pour faire ce bilan. Une autre hypothèse pouvant expliquer la différence entre prises de masses calculée et observée peut être proposée au regard des observations effectuées après oxydation à l'air ou sous azote (Figure 56) de la bande périphérique de nitrure.

En effet, il reste du chrome non nitruré (stries claires) au sein de cette bande. Ces stries doivent trouver leur origine dans une modification locale de l'activité du chrome. Les analyses EDS n'ont pas permis d'y détecter la présence d'impuretés auxquelles cette microstructure particulière serait éventuellement imputable.

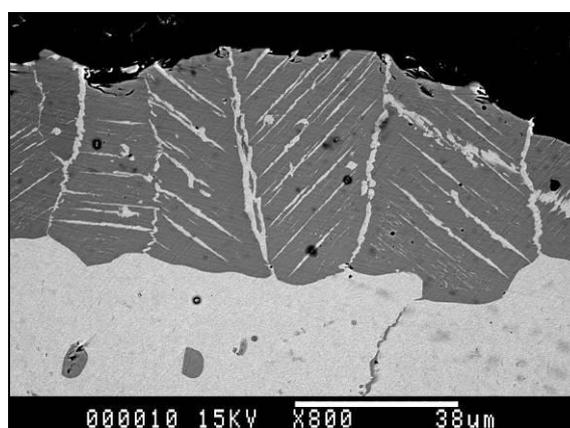


Figure 56 : Exemple de nitruration discontinue du chrome après 25 heures à 1300°C sous air industriel

### III.2 Influence d'une couche de chromine formée au préalable sur la vitesse de nitruration

L'échantillon Cr HIP 2 a d'abord été oxydé sous oxygène durant 20 heures à 1300°C puis refroidi lentement à la température ambiante, avant un essai de nitruration de 12 heures à 1300°C. Nous avons vérifié que la couche d'oxyde formée sous  $O_2$  était restée à la surface de l'échantillon à l'issue du traitement de préoxydation. Le thermogramme obtenu sous azote est comparé à celui de l'échantillon 1 à la Figure 57(a). L'échantillon préoxydé montre un comportement similaire au précédent mais différé de 3 heures environ (flèche magenta). Au cours de ces trois heures, la masse de l'échantillon évolue quasi linéairement et doit traduire la poursuite de l'oxydation du chrome sous  $P(O_2) = 2 \times 10^{-6} atm$  sans volatilisation. Après les 3 premières heures et jusqu'à la fin de l'expérience, la masse de l'échantillon évolue de façon parabolique (Figure 57 (b)).

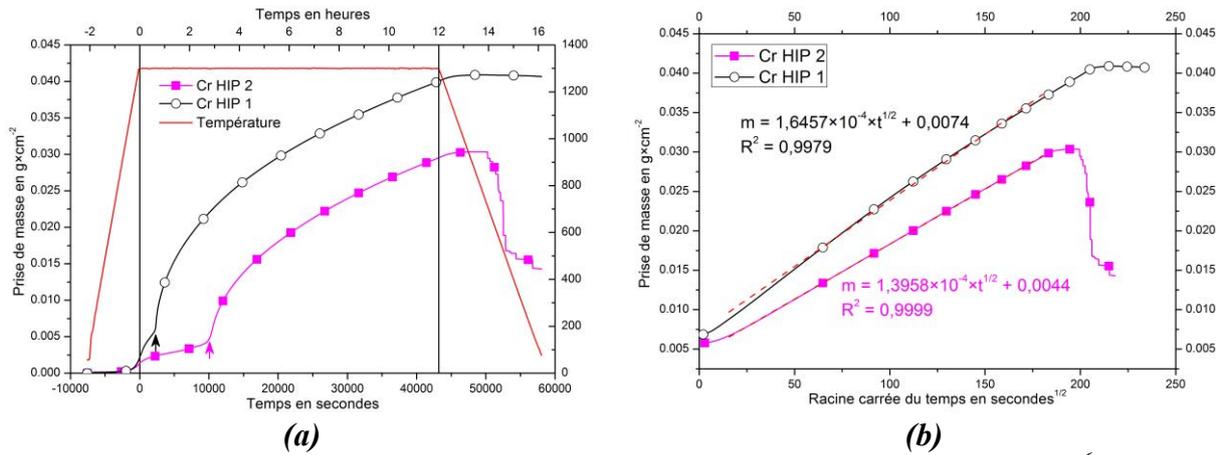


Figure 57 : Cinétiques d'oxydation/nitruration sous  $P(N_2) = 1 \text{ atm}$ ,  $P(O_2) = 10^6 \text{ atm}$  – Influence d'une préoxydation

Les constantes cinétiques associées aux périodes de fortes variations de masses ont été évaluées. Dans les deux cas (voir Tableau 13); elles sont voisines de  $10^{-8} \text{ g}^2 \times \text{cm}^{-4} \times \text{s}^{-1}$ . Comme l'a montré le calcul du bilan du chrome, cette valeur correspond essentiellement à la nitruration du chrome, la part de l'oxydation étant de l'ordre de 10 % de la prise de masse totale. La différence entre les deux constantes calculées est faible et peut refléter la diminution de la vitesse d'oxydation consécutive à la présence de la couche initialement formée (modèle parabolique).

Tableau 13 : Constantes cinétiques associées à la nitruration du chrome

Echantillon	Prise de masse maximale en mg	Coefficient directeur en $\text{g}^2 \times \text{cm}^{-4} \times \text{s}^{-1/2}$	$K_{N+O}$ en $\text{g}^2 \times \text{cm}^{-4} \times \text{s}^{-1}$
Cr HIP 1	41,940	$1,65 \times 10^{-4}$	$13,5 \times 10^{-9}$
Cr HIP 2	31,185	$1,40 \times 10^{-4}$	$9,7 \times 10^{-9}$

Une fine couche de chromine ( $5 \mu\text{m}$ ) est présente à la surface de la pièce ; toutefois celle formée avant la mesure thermogravimétrique se desquame totalement lors du refroidissement. L'expérience entraîne également une expansion volumique marquée suite à la formation d'une couche de  $\text{Cr}_2\text{N}$  d'épaisseur constante :  $530 \pm 5 \mu\text{m}$ , soit une nitruration de près de 51,7 % de l'échantillon initial. A cœur, les joints de grains sont décorés par  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

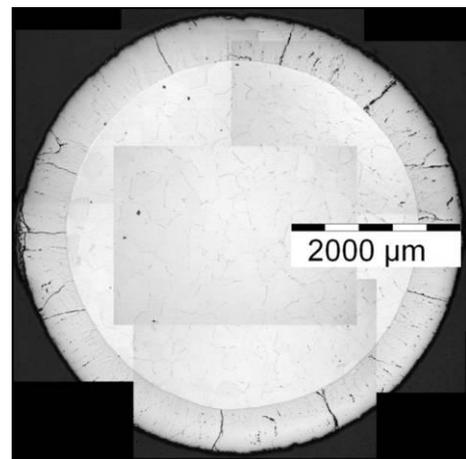


Figure 58 : Faciès de nitruration du chrome HIP 2

Tableau 14 : Données relatives à l'essai sur Cr HIP 2

$\Delta m$ [mg]	Rayon initial [mm]	Rayon final [mm]	Épaisseur de la couche de nitrure [ $\mu\text{m}$ ]	Volume estimé de nitrure [ $\text{mm}^3$ ]
31,18	5,10	5,225	$530 \pm 5$	308

La prise de masse en azote, calculée à partir de l'épaisseur de la bande de  $\text{Cr}_2\text{N}$ , dans le cas de l'échantillon 2 est estimée à 36,6 mg ; valeur à comparer aux 31,18 mg de prise de masse totale mesurés lors de la thermogravimétrie. Encore une fois, une valeur par excès est observée et peut trouver son origine dans la nitruration partielle au niveau de la bande de  $\text{Cr}_2\text{N}$  prise en compte pour le calcul.

### III.3 Influence d'une couche de chromine formée par préoxydation (sans contraintes thermomécaniques) sur la nitruration

Afin de mieux apprécier les résultats précédents, et pour ne plus être tributaire des fortes contraintes thermomécaniques induites par le refroidissement après le traitement de préoxydation, l'échantillon a été placé en thermobalance à 1300°C sous 1 atm d' $\text{O}_2$  pendant 20 heures, l'azote (1 atm) étant substitué à l'oxygène pendant les 12 heures suivantes dans les mêmes conditions de température.

La croissance de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sous une atmosphère d' $\text{O}_2$  conduit, dans les deux essais effectués, à de nombreuses discontinuités (Figure 59).

Lors du passage sous azote (ici sans cyclage thermique), la masse des échantillons continue de croître lentement et aucune rupture n'est observée.

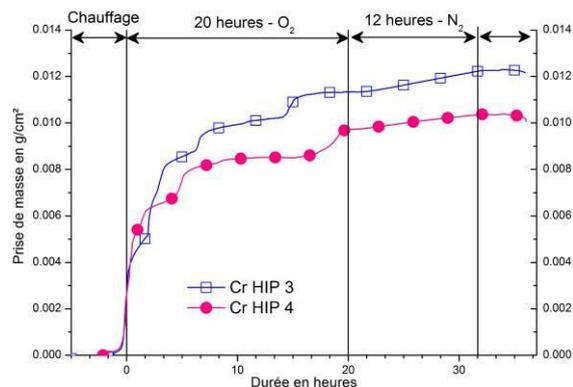


Figure 59 : Essais de 20 heures sous  $\text{O}_2$  puis 12 heures sous  $\text{N}_2$  – Cr pur

Compte tenu de la faible valeur de la pression partielle d'oxygène, la formation de  $\text{CrO}_3$  n'est pas attendue et la formation de nitrures de chrome n'étant pas détectée, l'augmentation de la prise de masse est attribuée à la poursuite de l'oxydation sous  $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-6}$  atm.

Contrairement au cas de l'essai précédent, la couche d'oxyde formée est toujours présente à l'issue du refroidissement (Figure 60) et son épaisseur atteint 60  $\mu\text{m}$ , mais elle est systématiquement décollée du substrat. Aucune couronne de nitrure de chrome n'est visible dans la partie externe de l'échantillon, quelques précipités de nitrures sont toutefois observés au niveau des joints de grains.

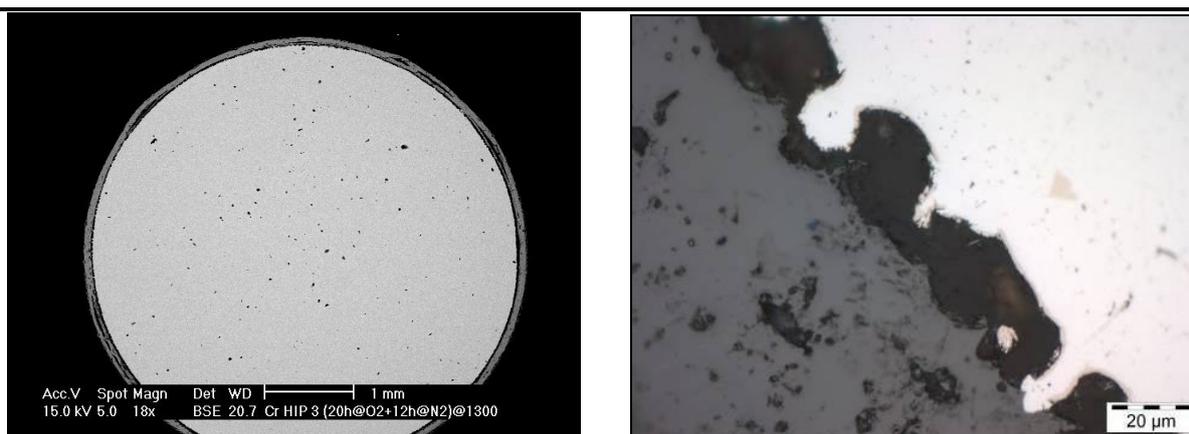
**Vue globale de l'échantillon 3****Détail de l'interface oxyde-chrome**

Figure 60 : Micrographies de chrome pur après 20 heures d'oxydation et 12 heures de nitruration sans descente en température.

#### **IV. Discussion – Conclusion partielle sur le comportement en oxydation du chrome à 1300°C**

Les nitrures de chrome sont des espèces thermodynamiquement stables à 1300°C lorsque la pression partielle d'oxygène est suffisamment faible ; de plus leur domaine d'existence est relativement étroit [41, 89-91, 110, 111]. La nitruration du chrome en  $Cr_2N$  n'est jamais totale et il reste la plupart du temps du chrome qui n'a pas réagi (Figure 56). Certains auteurs tels Buijnsters [111] avancent que ce sont essentiellement les contraintes de compression liées à l'expansion volumique suite à la formation de  $Cr_2N$  qui expliquent la diminution de la cinétique de transformation de Cr en  $Cr_2N$ .

A 1300°C, l'oxydation à l'air du chrome se traduit par la formation d'une couche de chromine et s'accompagne de la formation de  $Cr_2N$ . La présence de ce composé thermodynamiquement stable à cette température pour des pressions partielles en azote proches de la pression atmosphérique, témoigne du fait que la  $P(N_2)$  à l'interface oxyde-métal est particulièrement élevée.

Nous avons montré expérimentalement que la rupture de la couche superficielle de chromine était nécessaire pour permettre la pénétration de l'azote à l'interface avec le métal. Etant donné la vitesse élevée de formation des couches de chromine sur le chrome pur, que ce soit sous oxygène, sous air et même sous  $2 \times 10^{-6} \text{ atm}$  d' $O_2$ , ces ruptures ne peuvent manquer de se produire.

Ceci est particulièrement net sous oxygène où de nombreuses ruptures de couches se manifestent lors de l'exposition isotherme. On notera que sous une faible  $P(O_2)$ , les ruptures sont moins fréquentes (air ou azote). Ce résultat est toutefois à prendre avec précaution car la

forme cylindrique de l'échantillon mais surtout sa variation de volume suite à la formation de  $Cr_2N$  doit conduire à abaisser le taux de contraintes dans la couche d'oxyde.

Lorsque l'échantillon subit des contraintes thermomécaniques, il arrive que la couche d'oxyde se desquame. Les coefficients de dilatation thermique du chrome et de  $Cr_2N$  étant très voisins ( $9,5 \times 10^{-6}$  et  $9,41 \times 10^{-6} K^{-1}$  respectivement [112]) de celui de la chromine ( $7,3 \times 10^{-6} K^{-1}$  [112]), les contraintes thermomécaniques issues du cyclage thermique doivent être assez faibles mais demeurent suffisantes pour rompre l'adhérence d'une couche déjà très contrainte.

La transformation de Cr en  $Cr_2N$  s'accompagne d'une augmentation de volume significative (+23 %) qui de fait génère de fortes contraintes de compression dans la couche de  $Cr_2N$  en croissance. La fissuration qui en résulte n'a pas d'effet à haute température, puisqu'aucun prolongement de la nitruration ne se manifeste à l'aplomb des fissures. Toutefois, ce gonflement peut avoir pour conséquence de réduire notablement la desquamation des couches d'oxyde.

Du point de vue quantitatif, la constante cinétique associée à la nitruration a été évaluée à  $10^{-8} g^2 \times cm^{-4} \times s^{-1}$  à 1300°C. Cette valeur est au moins un ordre de grandeur plus élevée que celle des constantes parabolique d'oxydation ( $K_p$ ) des alliages chromine formeurs.

Ce résultat montre l'importance de ce phénomène à haute température, qui doit absolument être maîtrisé si l'on veut développer des alliages très riches en Cr.

Il a été observé au cours de cette étude que la nitruration résulte d'un problème de contraintes et d'adhérence de la couche d'oxyde au substrat ; la Figure 61 qui montre localement l'influence d'une bonne adhérence traduit bien ce fait.

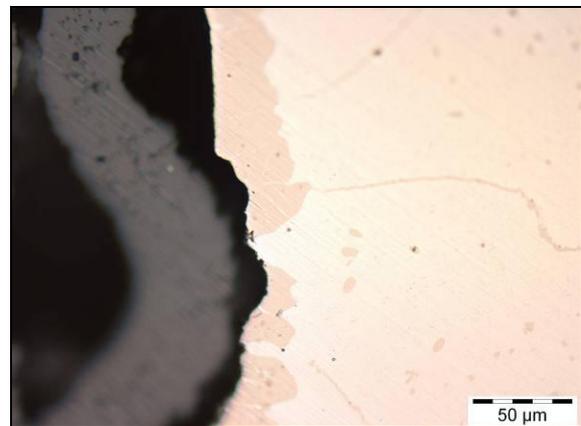


Figure 61 : Influence de l'adhérence de la chromine sur la nitruration du chrome

Compte tenu de ces éléments, il apparaît donc nécessaire d'améliorer l'ancrage de la couche de chromine, de limiter sa vitesse de croissance et de modifier l'activité en chrome du substrat. Ces préconisations sont à la base du travail qui est présenté dans la seconde partie de ce chapitre.

### V. Modification du comportement en oxydation du chrome par ajout de silicium

Parmi les éléments susceptibles d'affecter la nitruration du chrome, le silicium semble un bon candidat au regard de la littérature.

Le silicium est incorporé soit dans la masse lors de l'élaboration de l'alliage, soit localement par le biais de diverses techniques de traitement de surface (CVD, plasma,...). Le schéma réactionnel proposé par Kofstad et présenté à la Figure 62 rend bien compte du rôle de cet élément au cours de l'oxydation des alliages Fe-Cr à haute température [62].

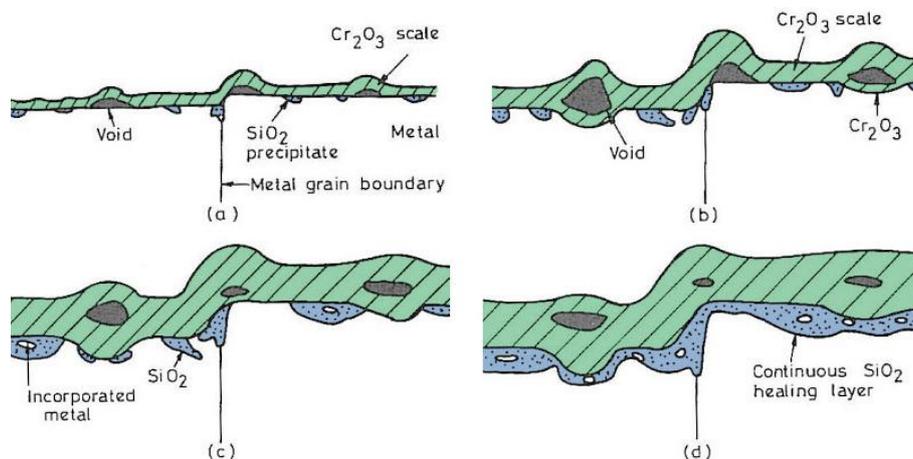


Figure 62 : Mise en place progressive d'une couche cicatrisante (healing layer) de silice sur un alliage Fe-26%Cr-1%Si à 1000°C d'après Kofstad [62]

Les travaux postérieurs à ceux de Kofstad valident la plupart du temps cette proposition de mécanisme, mais pour d'autres familles d'alliages réfractaires. Ainsi :

- Li [113] et Trindade [114] indiquent que l'ajout de silicium améliore la résistance à l'oxydation cyclique des *alliages base nickel* à 1000°C en formant une couche plus ou moins continue de silice  $SiO_2$  entre la chromine et l'alliage et en augmentant la vitesse de diffusion du chrome.
- Durham étudie l'effet d'une pollution par le silicium dans les *superalloys Co-Cr* [115]. Il montre que de très faibles quantités de cet élément peuvent nettement améliorer la tenue à l'oxydation d'alliages Co-25Cr-1C à 1000°C sous 1 atmosphère d'oxygène. La constante d'oxydation parabolique  $K_p$  d'un alliage Co-25Cr-1,0C est de  $9,7 \times 10^{-9} \text{ g}^2 \times \text{cm}^{-4} \times \text{s}^{-1}$  alors que l'ajout de 0,08 wt.%Si l'abaisse à une valeur de  $3,2 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \times \text{cm}^{-4} \times \text{s}^{-1}$ . L'augmentation du coefficient de diffusion du chrome ( $5,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \times \text{s}^{-1}$  sans Si contre  $2,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \times \text{s}^{-1}$  en présence de Si) faciliterait par ailleurs la germination de  $Cr_2O_3$ . De plus, lors des tests d'oxydation, le silicium diffuse vers la surface et les joints de grains où il s'oxyde en  $SiO_2$ . Il y jouerait le rôle de « getter » d'oxygène et privilégierait l'oxydation sélective du chrome.

L'effet accélérateur du silicium sur la vitesse de diffusion du chrome est également avancé dans le cas de ces alliages.

- Pour Di Martino, dans le cas des *alliages BCo19* [2], contenant déjà 0,2 à 0,4 wt.%Si, des ajouts de silicium jusqu'à 0,8 wt.% n'apportent pas de bénéfice notable sur l'oxydation isotherme à 1050°C mais induisent une amélioration en conditions cycliques où la perte de masse est réduite d'un facteur 6 pour la teneur en silicium la plus élevée.
- Huntz [116] constate les mêmes effets sur *un substrat acier* à 9 wt.%Cr en conditions isothermes entre 600 et 950°C. Selon cet auteur, le silicium, en teneur suffisante (3% en masse) joue un rôle bénéfique sur l'adhérence des oxydes en raison de la formation d'inclusions de  $SiO_2$ .
- Pour Bamba [117, 118], une amélioration nette des propriétés en oxydation est obtenue par incorporation de silicium à des *aciers à 15 % de chrome* (Figure 63 (a)). Cette amélioration serait liée à la formation, à l'interface alliage-oxyde, d'une couche de silice qui joue le rôle de barrière de diffusion pour le chrome et en limite la cinétique d'oxydation. Cet auteur remarque toutefois une évolution non monotone des propriétés avec la teneur en silicium et précise que l'amélioration des propriétés en oxydation est maximale lorsqu'une couche discontinue de silice (îlots) se forme à l'interface alliage/oxyde, les oxydes étant alors plus adhérents qu'avec une couche continue (Figure 63 (b)).

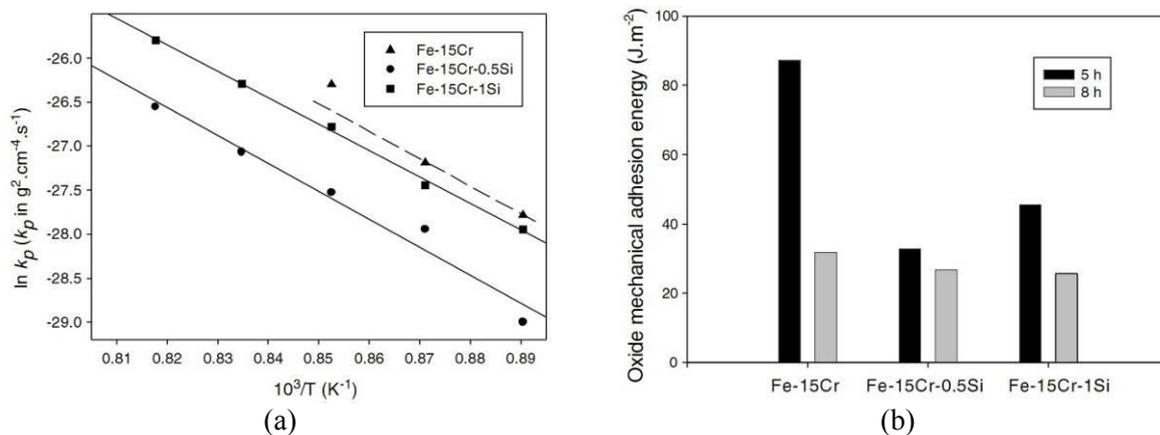


Figure 63 : Evolution des constantes paraboliques d'oxydation (à gauche) et adhérence des couches d'oxydes en fonction de la teneur en silicium (à droite), d'après Bamba et al. [118]

- On notera enfin que Brady *et al.* [119] ont été amenés à additionner divers éléments actifs comme le lanthane ou le germanium pour limiter la perte d'adhérence des couches de chromine à 1100°C lorsque le silicium est présent dans *des alliages Cr-Ta*. Ces auteurs lui attribuent un rôle néfaste lorsque les pièces subissent des contraintes thermomécaniques.

Ces travaux montrent tout l'intérêt d'ajouts de silicium en faible teneur et traduisent l'existence d'une teneur critique qu'il convient de ne pas dépasser pour conserver l'adhérence des couches protectrices. Toutefois, les données de la littérature ne permettent pas d'estimer le lien entre les températures de service et la quantité optimale de silicium.

Afin de vérifier si le silicium pouvait avoir un effet bénéfique sur le comportement en oxydation du chrome jusqu'à 1300°C, des alliages binaires Cr-x %Si (x variant de 0 à 2,75 wt.%) ont été synthétisés et caractérisés du point de vue de l'oxydation isotherme et cyclique.

### V.1 Compositions et résultats des synthèses

Les compositions synthétisées ont été choisies de façon à rester en solution solide de chrome (Figure 64) et pour ne pas subir l'influence d'une seconde phase; elles sont présentées au Tableau 15 où figurent également les résultats obtenus à la microsonde ainsi que les valeurs de microdureté mesurées.

A l'issue de leur élaboration au four à induction, les échantillons sont totalement monophasés. De fins précipités d'oxydes sont souvent présents aux joints de grains. Les analyses à la microsonde (Tableau 15) montrent que la teneur moyenne en silicium est, dans chaque cas, proche de la valeur visée. De plus, la répartition sur l'ensemble de la section étudiée est homogène. Aucune ségrégation ni précipité de siliciure n'a été observé.

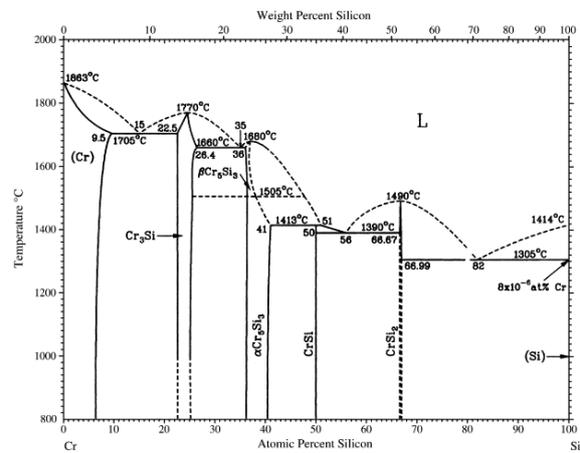


Figure 64 : Diagramme de phases Cr-Si, d'après Massalski [120]

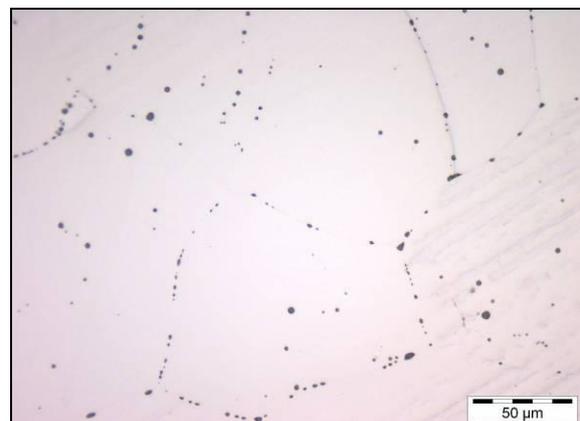


Figure 65 : Micrographie de l'alliage Cr-0,55 wt.% Si à l'issue de l'élaboration

On notera que le chrome pur utilisé lors des essais thermogravimétriques est obtenu de la même façon que les alliages, à partir de chrome commercial, de façon à s'affranchir d'un éventuel effet de la microstructure ou d'impuretés sur les résultats obtenus.

Les valeurs de microdureté déterminées sur les différentes nuances (Tableau 15) sont voisines et évoluent de manière croissante avec la teneur en Si. Ces mesures, assez proches de la dureté de référence du chrome pur, traduisent un faible durcissement de ce métal par le silicium en solution solide.

Tableau 15 : Résultats des analyses microsondes et des mesures de microdureté sur les binaires Cr-Si étudiés

Dénomination	Teneur en Si nominale		Teneur en Si mesurée	Microdureté Vickers
	(at.%)	(wt.%)	(wt.%)	(HV <sub>0,1</sub> )
Cr pur (témoin)	-	-	-	157 ± 4
Cr-0,29 wt.% Si	0,54	0,29	0,35 ± 0,10	143 ± 8
Cr-0,55 wt.% Si	1,02	0,55	0,57 ± 0,04	159 ± 10
Cr-1,21 wt.% Si	2,21	1,21	0,93 ± 0,07	186 ± 12
Cr-2,79 wt.% Si	5,05	2,79	2,83 ± 0,07	295 ± 15

## V.2 Résistance à l'oxydation des alliages binaires Cr-Si en conditions isothermes à 1300°C.

### V.2.1 Résultats des essais thermogravimétriques

Les cinq nuances, dont le titre massique en silicium varie de 0 à 2,79 %, ont été oxydées pendant 20 heures à 1300°C sous air industriel (1,5 l×h<sup>-1</sup>). Les thermogrammes relatifs à ces essais sont présentés à la Figure 66.

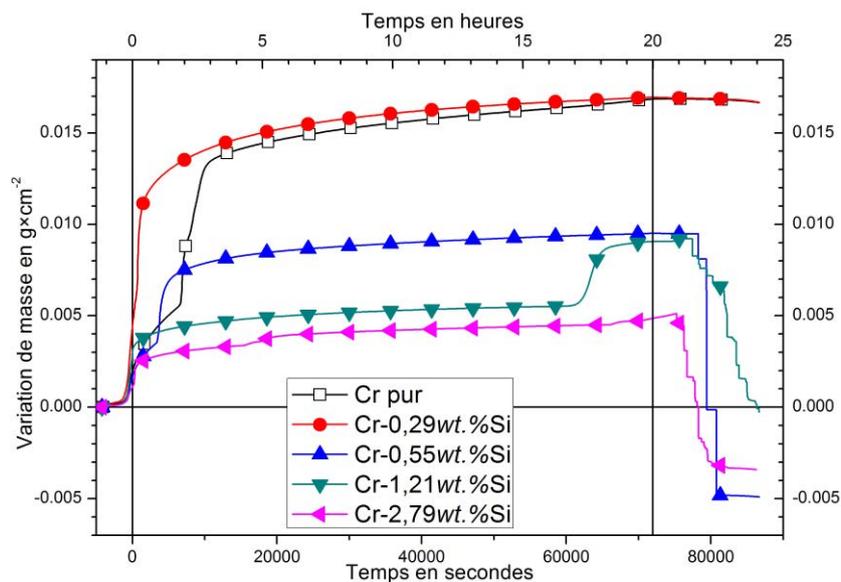


Figure 66 : Essais thermogravimétriques à 1300°C sous air industriel (1 atm) pour diverses teneurs en silicium.

Le chrome pur et l'alliage contenant 0,29 wt.%Si ont des comportements similaires : leurs prises de masse en fonction du temps sont globalement paraboliques, elles présentent une seule discontinuité pour de faibles durées d'essais. Leurs prises de masse finales sont équivalentes et aucune desquamation n'est observée lors du refroidissement.

Lorsque la teneur en silicium est supérieure à 0,29 wt.% ( $> 0,5 \text{ at.}\%$ ), les courbes thermogravimétriques montrent des prises de masse plus faibles dès les premiers instants de l'essai. L'allure des courbes est à nouveau parabolique mais les discontinuités sont plus fréquentes. Les prises de masse finales sont abaissées d'un facteur 2 à 4 pour des teneurs en silicium respectivement de 0,55 et 2,79 wt.% (1 et 5at.%). Toutefois une desquamation massive des couches d'oxydes est systématiquement observée durant le refroidissement.

La Figure 67 présente les sections polies des alliages après exposition. Comme montré précédemment, l'exposition du chrome à 1300pC sous air entraîne la formation d'une couche de nitrures continue sous l'interface oxyde-métal (Chapitre 3.III). En présence de 0,29 wt.% Si, la couche de nitrure périphérique est discontinue. Dans la bande superficielle les nitrures de chrome sont alors en équilibre avec la solution solide de chrome contenant du silicium. L'interface est dans ce cas particulièrement accidentée.

Lorsque la teneur en Si augmente, la nitruration se limite aux joints de grains pour disparaître totalement avec 2,79 wt.%Si (5 at.%). Ainsi, plus la teneur en silicium est élevée, plus la nitruration semble difficile et ce malgré des ruptures fréquentes des couches de chromine pendant le maintien en température.

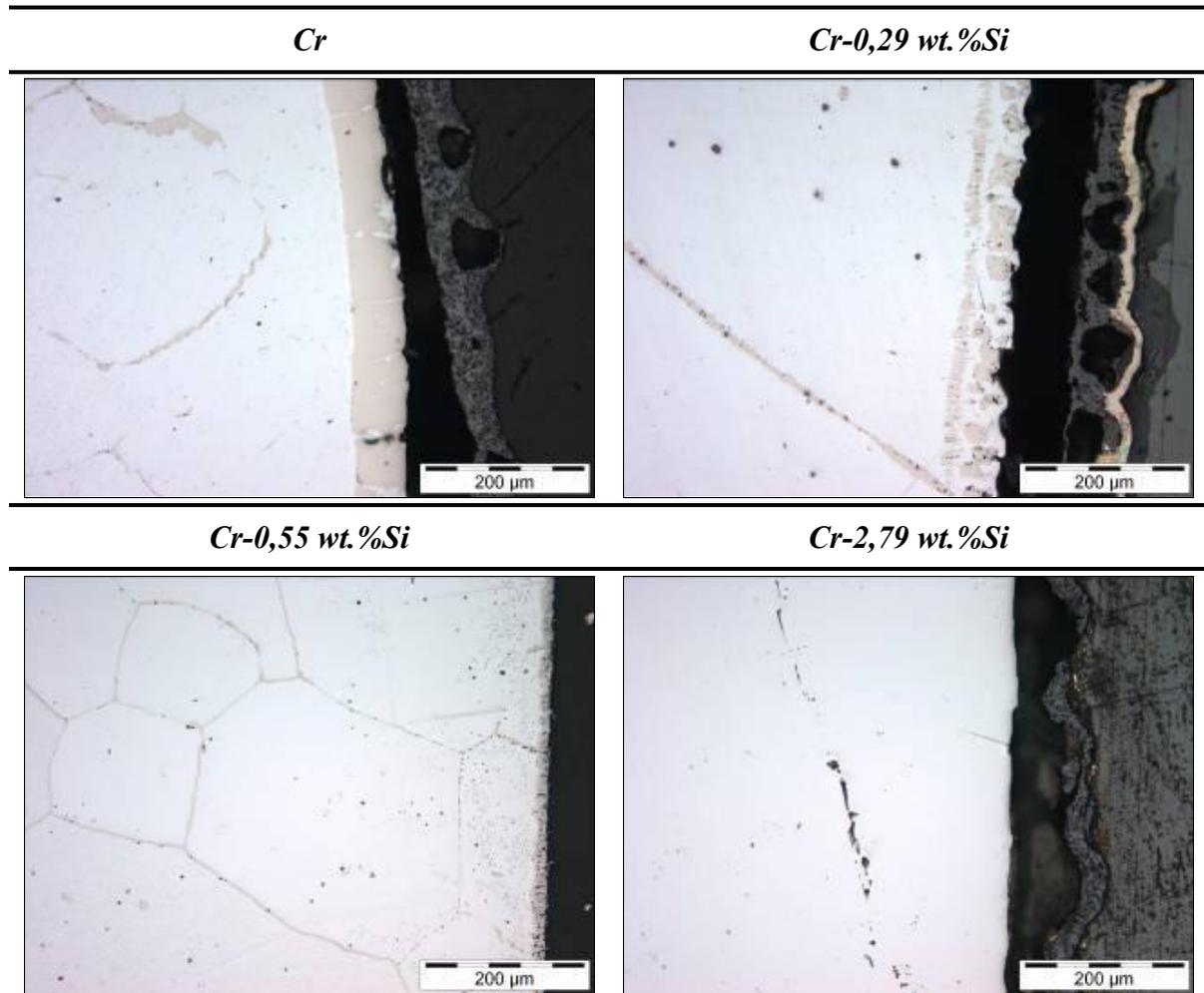


Figure 67 : Influence de la teneur en silicium sur la nitruration après 20 heures à 1300°C sous air

Les cartographies EDX de l'oxygène et du silicium (Figure 68) révèlent que le silicium forme de petites particules d'oxyde à l'interface métal oxyde, aux joints de grains et au cœur de la solution solide de chrome. Par contre le silicium n'est pas observé au sein de la couche d'oxyde. Aucune accumulation de cet élément n'est par ailleurs notée dans la solution solide.

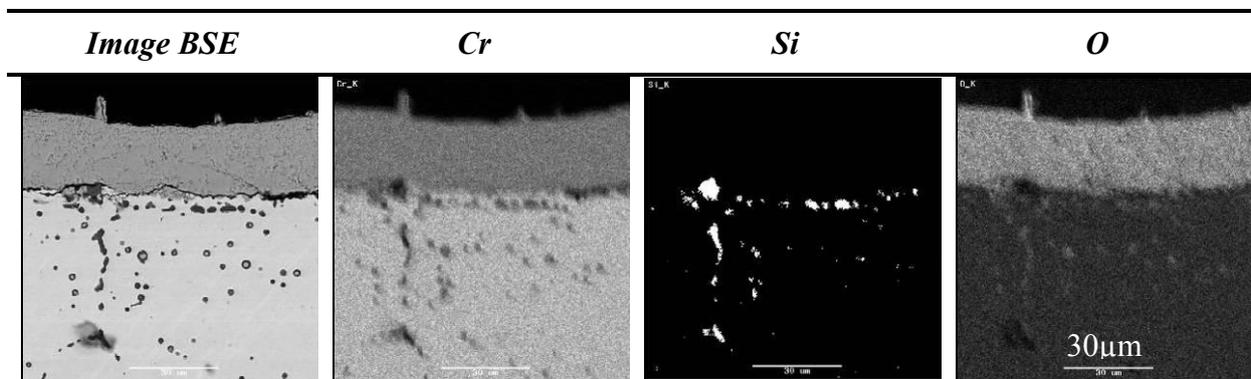


Figure 68 : Image en mode BSE et cartographies EDX de Cr, Si et O de l'échantillon Cr-1,21wt.%Si exposé 20 heures à 1300°C sous air

### V.2.2 Oxydation en four tubulaire.

Afin de vérifier les résultats obtenus en thermogravimétrie, trois nuances ont été placées en four tubulaire sous air à température ambiante puis portées à 1300°C pendant 20 et 100 heures. A la fin du palier isotherme, l'alimentation du four est coupée et les échantillons y sont maintenus durant le refroidissement dans le but de préserver les couches d'oxydes.

Les variations de masse consécutives aux essais sont rassemblées dans le Tableau 16 et l'aspect des échantillons est présenté à la Figure 69.

Les valeurs rapportées au Tableau 16 sont le reflet des propriétés d'adhérence des couches d'oxyde. En effet, seul le chrome garde sa couche d'oxyde à l'issue des essais (Figure 69) alors que les alliages contenant du silicium sont sujets à une importante desquamation des oxydes lors du retour à la température ambiante.

Tableau 16 : Variations de masse et pertes d'épaisseurs à l'issue des essais d'oxydations isotherme de 20 et 100 heures à 1300°C

Dénomination	Variation de masse en $\text{mg}\times\text{cm}^{-2}$ après		Perte d'épaisseur par côté en $\mu\text{m}$ après 100 heures
	20 heures	100 heures	
<b>Cr pur</b>	+ 11,3	+ 18,0	- 2,5*
<b>Cr-1,21wt.%Si</b>	- 6,6	- 14,9**	17,6
<b>Cr-2,79wt.%Si</b>	- 4,4	-	-

\*attention, présence de  $\text{Cr}_2\text{N}$  = gonflement de l'échantillon \*\*desquamation

Les coupes transverses révèlent que seul le chrome pur s'est nitruré. Une couronne de  $\text{Cr}_2\text{N}$  est visible jusqu'à une profondeur d'une centaine de microns au delà de 20 h et jusqu'à 250  $\mu\text{m}$  après 100 h. En deçà de cette zone superficielle les joints de grains sont les seuls affectés par la nitruration et ce jusqu'à cœur.

L'ajout d'au moins 1,21 wt.%Si empêche toute nitruration du chrome. Les joints de grains et la solution solide de chrome sous l'interface sont parsemés de fins précipités d'oxydes. On remarque également que pour Cr-1,21 wt.%Si l'interface est accidentée.

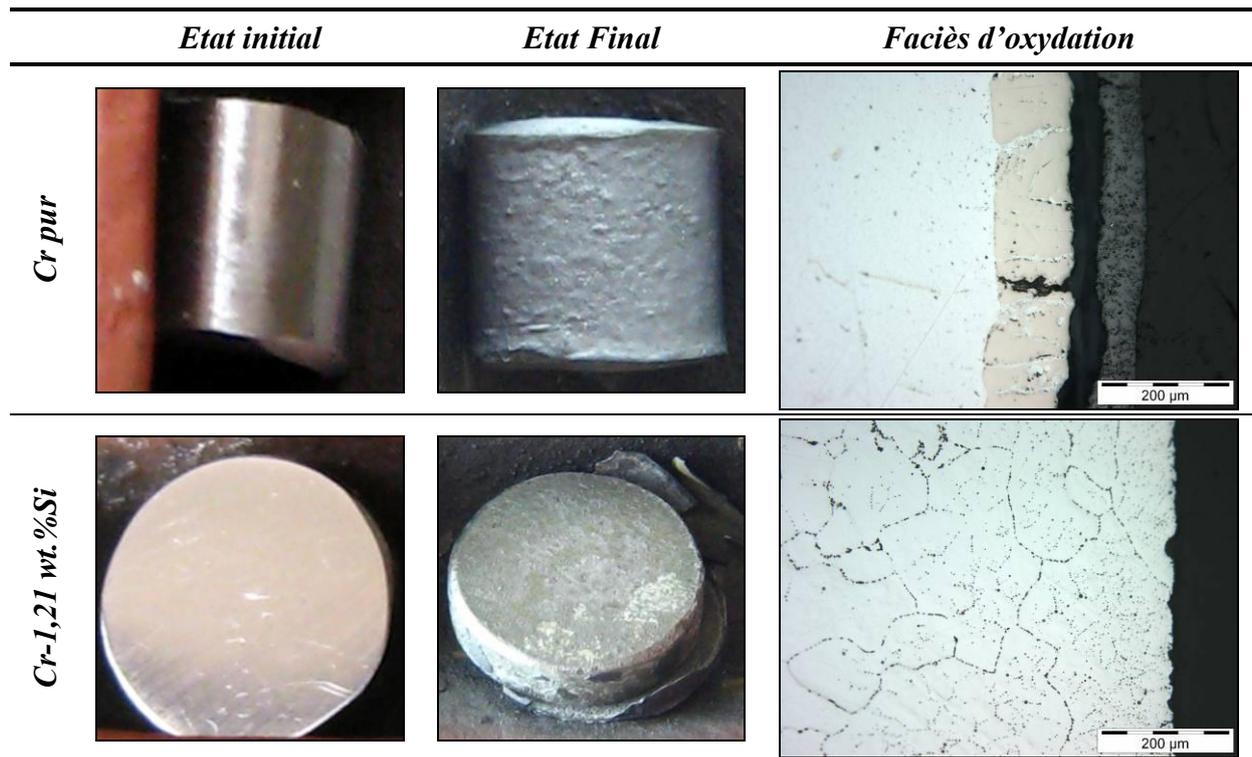


Figure 69 : Echantillons oxydés en four tubulaire durant 100 heures à 1300° – Aspects initiaux et finaux – Faciès d'oxydation.

Ce faciès semble correspondre aux endroits où la couche de chromine est particulièrement adhérente au substrat comme le montre la Figure 70 où la couche d'oxyde s'est maintenue localement. On remarque sur cette image que des cavités se sont formées à l'interface métal/oxyde et que de la silice est présente localement sous la couche de chromine.

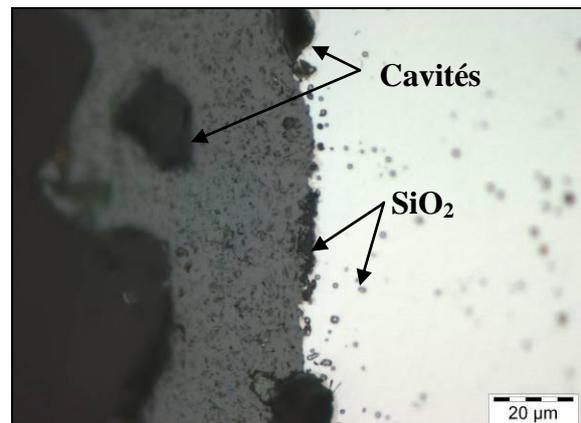


Figure 70 : Echantillon Cr-1,21wt.%Si oxydé pendant 20h à 1300°C

Une des explications à la présence des cavités peut être l'accumulation de lacunes à l'interface oxyde métal comme l'ont décrit Bamba *et al.* [118].

### V.3 Influence du silicium sur la tenue à l'oxydation en conditions cycliques.

L'influence du silicium sur la résistance à l'oxydation du chrome en conditions cycliques a été étudiée à 1300°C. Les nuances retenues sont à nouveau le chrome pur (échantillon témoin) et le binaire à 1,21 wt.%Si. Les masses ont été relevées manuellement après chaque cycle d'une heure à 1300°C suivi de 15 minutes à la température ambiante. On notera à ce propos

que l'incidence de la manipulation des échantillons sur la tenue des couches peut être importante.

Les résultats sont présentés à la Figure 71 (Les flèches mentionnent les photographies prises en cours d'expériences : Figure 72).

Le chrome pur et l'alliage contenant 1,21 wt.%Si présentent des comportements similaires sur les trois premiers cycles. Au-delà, une importante perte de masse concerne l'alliage Cr-Si, correspondant à la rupture des couches d'oxyde formées. S'ensuit pour cet échantillon une perte de masse régulière sur les 45 cycles suivants, évaluée à  $1,6 \text{ mg} \times \text{cm}^{-2} \times \text{cycle}^{-1}$ . La couche d'oxyde nouvellement formée n'est plus adhérente.

Le chrome pur présente un comportement « parabolique » sur les 22 premiers cycles. Ceci témoigne de la réduction des contraintes de croissance liée d'une part à la géométrie cylindrique de l'échantillon et d'autre part à l'expansion volumique induite par la formation de  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Après un début de décohésion au cycle 24, les oxydes formés se détachent complètement au 32<sup>ème</sup> cycle, à l'issue duquel les couches de chromine nouvellement formées n'adhèrent plus. Comme pour l'échantillon Cr-1,21 wt.%Si, l'évolution de la perte de masse est linéaire mais toutefois plus importante puisqu'elle est de  $2,6 \text{ mg} \times \text{cm}^{-2} \times \text{cycle}^{-1}$ . Ceci doit s'expliquer par le fait que la formation de  $\text{Cr}_2\text{N}$  ne conduit plus à une variation de volume aussi notable que dans les premières heures d'oxydation et ne permet plus d'accommoder les contraintes de croissance. La vitesse d'oxydation du chrome est alors plus élevée que pour l'alliage Cr-1,21 wt.%Si.

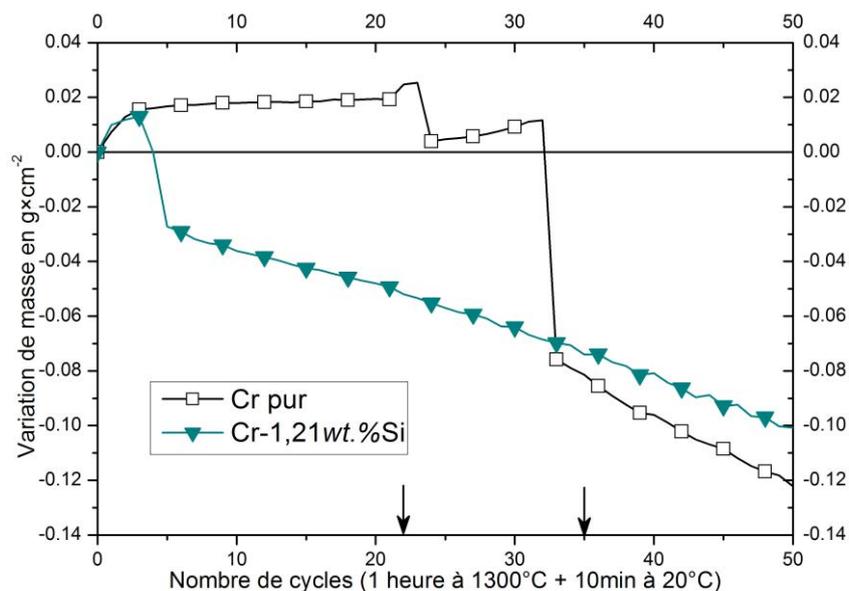


Figure 71 : Variations de masses des échantillons Cr et Cr-1,21wt.%Si en fonction du nombre de cycles d'oxydation d'une heure à 1300°C

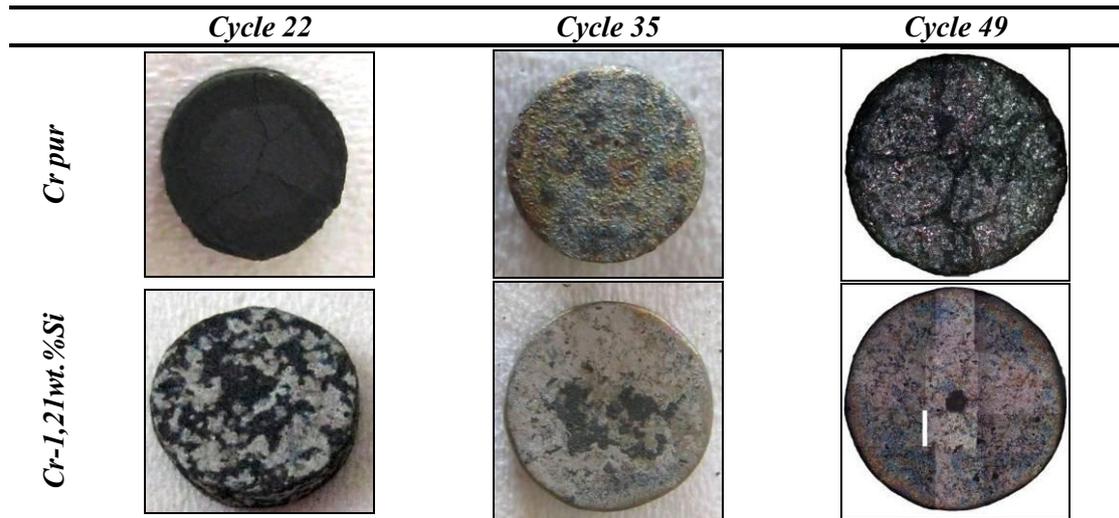


Figure 72 : Aspects extérieurs des échantillons Cr et Cr-1,21wt.%Si au cours d'essais d'oxydation cyclique à 1300°C

Les faciès d'oxydation après préparation métallographique sont présentés en Figure 73 et les principales caractéristiques dimensionnelles au Tableau 17. La perte d'épaisseur pour l'échantillon de chrome est beaucoup plus importante que celle rapportée dans ce tableau si l'on considère le gonflement de  $\text{Cr}_2\text{N}$ . La nitruration s'étend en effet sur 700  $\mu\text{m}$  dans le cas du chrome et s'accompagne de la fissuration de l'échantillon tandis que Cr-1,21wt.%Si n'est affecté 'que' sur 150  $\mu\text{m}$  ; peu de nitrures sont observés à cœur.

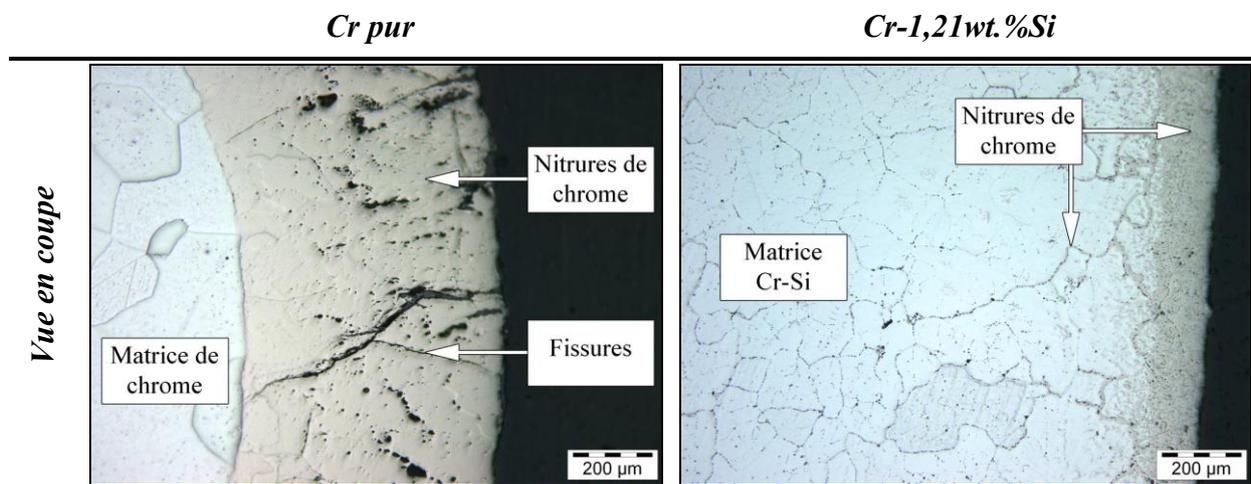


Figure 73 : Micrographies optiques des échantillons Cr et Cr-1,21 wt.%Si après 50 cycles d'une heure à 1300°C.

Tableau 17 : Données d'oxydation cyclique à 1300°C des échantillons Cr et Cr-1,21 wt.%Si

	<i>Masse initiale en mg</i>	<i>Surface en cm<sup>2</sup></i>	<i>Perte de masse finale en mg×cm<sup>-2</sup></i>	<i>Perte d'épaisseur par côté en μm</i>
<i>Cr pur</i>	441,5	0,89	120	124
<i>Cr-1,21wt.%Si</i>	548,9	1,28	100	196

L'observation de l'oxyde formé sur le chrome pendant les 32 premiers cycles révèle qu'il est formé d'une succession de strates.

L'épaisseur totale de chromine est d'environ 500 μm. L'observation de la strate centrale permet de voir que du côté de l'alliage, les grains d'oxydes sont larges (jusqu'à 20 μm de diamètre) alors qu'ils sont nettement plus fins côté air. Dans sa partie externe, la couche d'oxyde est par ailleurs très poreuse (Figure 74).

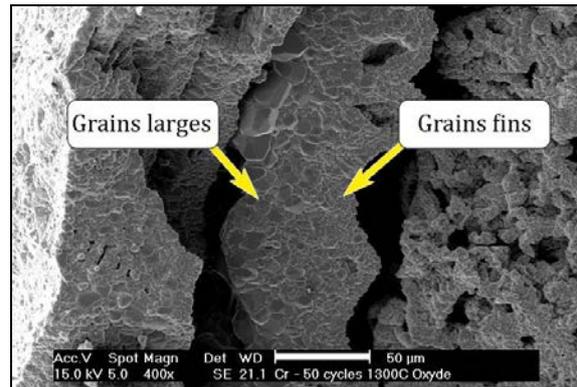


Figure 74 : Vue en coupe d'une couche de chromine développée sur du chrome pur

Des essais complémentaires ont été effectués à 1200°C sur les nuances à 1,21 et à 2,79 wt.%Si afin d'assurer une meilleure comparaison avec des résultats antérieurs obtenus sur des alliages BCo69 [1] (« protocole SEVA » présenté au Chapitre 2.III.2). Les variations de masse des échantillons au cours des différents cycles sont présentées à la Figure 75.

Tableau 18 : Pertes de masses, épaisseurs nitrurées et perdues à l'issue des essais d'oxydation cyclique menés à 1200°C

	<i>Nombre de cycles à 1200°C</i>	<i>Perte de masse finale en mg×cm<sup>-2</sup></i>	<i>Etendue de la nitruration en μm</i>	<i>Perte d'épaisseur par côté en μm</i>
<i>Cr1,21wt.%Si</i>	15×23 heures	-50	110 à 300	-80
<i>Cr-2,79wt.%Si</i>		-33	230	-90
<i>BCo69 [1]</i>	10×24 heures	-350	-	-

Les deux compositions binaires sont sujettes à des pertes de masse régulières. Comme en attestent les données du Tableau 18, les cinétiques sont sensiblement moins rapides (6 à 10 pour 1) que celles des alliages BC69 étudiés dans des conditions quasi équivalentes par Michon [1]. Les faciès d'oxydation sont présentés à la Figure 76.

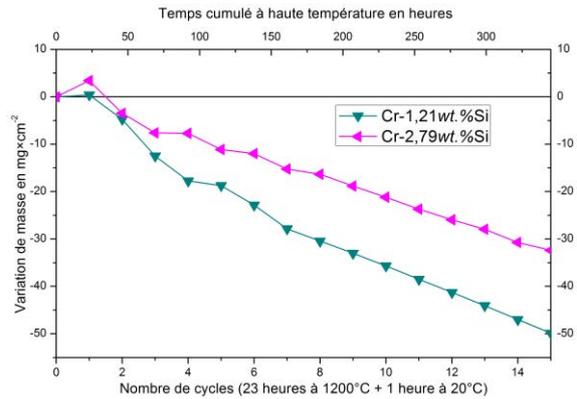


Figure 75 : Variation de masse des échantillons Cr-Si au cours des cycles d'oxydation à 1200°C

Les deux alliages binaires Cr-Si sont nitrurés dans ces conditions expérimentales. Dans les deux cas une couronne continue de  $Cr_2N$  d'environ 200  $\mu m$  se forme à la périphérie des échantillons. Dans cette couche sont présents de nombreuses particules de  $SiO_2$  sur les 100 premiers micromètres. Pour l'échantillon à 1,21 wt.%, la nitruration s'étend par l'intermédiaire des joints de grains jusqu'à 600  $\mu m$  de profondeur.

Une phase supplémentaire est observée au niveau des zones nitrurées et des joints de grains de l'alliage Cr-2,79 wt.%Si (Figure 77). La composition de cette phase déterminée par microsonde électronique est proche de  $Cr_3Si$ .

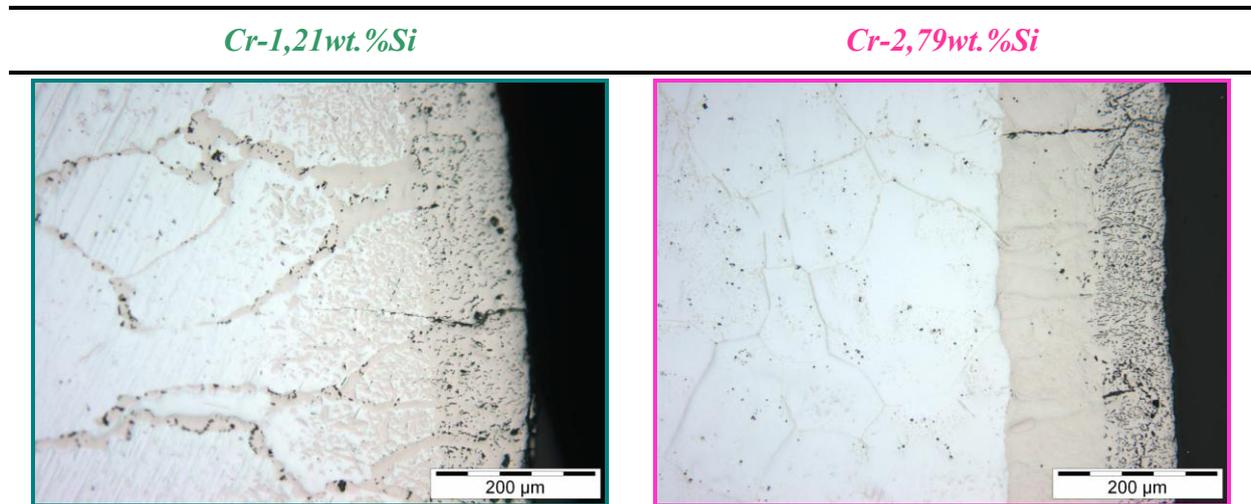


Figure 76 : Faciès d'oxydation des alliages après 15 cycles de 23h à 1200°C

La teneur en silicium mesurée à cœur de l'échantillon est voisine de 2,50 wt.% ce qui est légèrement inférieur aux valeurs mesurées sur la même nuance d'alliage après 20 heures d'oxydation à 1300°C (2,79 wt.%).

Le développement d'une phase  $Cr_3Si$ , observée également dans le cas d'alliages Cr-Ta que nous verrons plus loin, peut être intéressant du point de vue de la résistance à l'oxydation. Pour le vérifier, le composé a été synthétisé par fusion inductive à partir des éléments de pureté commerciale (Alfa Aesar).

Cet intermétallique est fragile et présente de nombreuses fissures à l'issue de son élaboration (Figure 78-a). Il n'est pas parfaitement monophasé (Figure 78-b) et contient aux joints de grains une phase de composition Cr-2,2 wt.%Si (analyses EDS).

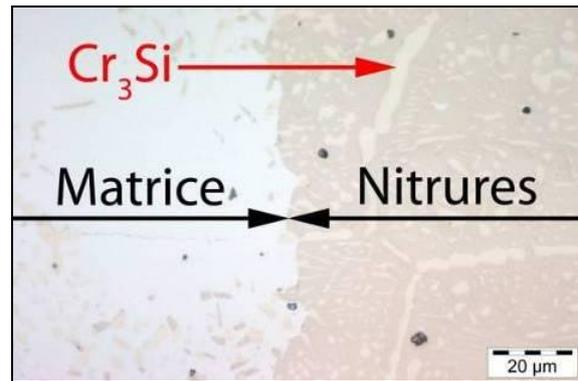


Figure 77 : Interface nitrure-matrice saine de l'alliage Cr-2,79 wt.%Si après oxydation cyclique à 1300°C mettant en évidence une troisième phase

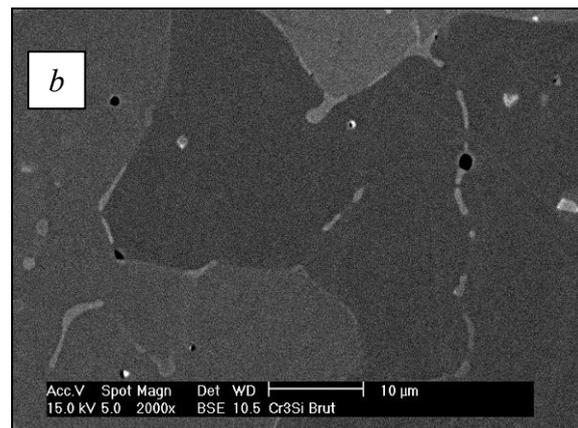
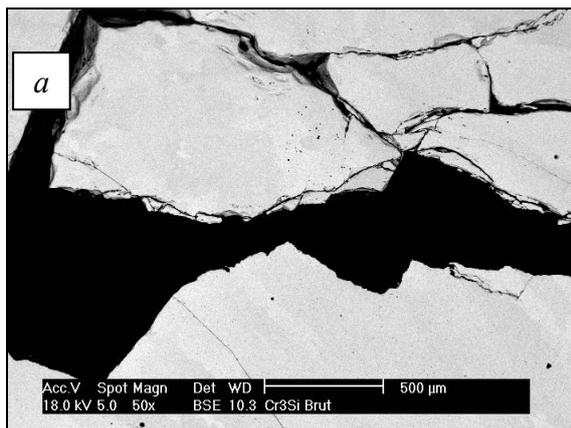


Figure 78 : Images en microscopies électronique (mode BSE) d'un alliage de composition  $Cr_3Si$  à l'issue de son élaboration

Le thermogramme correspondant à l'essai d'oxydation mené sur la phase  $Cr_3Si$  est présenté à la Figure 79 (signal brut en noir, signal corrigé de la volatilisation du platine en bleu, signal corrigé de la vaporisation de  $Cr_2O_3$  en rouge). Après corrections, la courbe  $\Delta m/S = f(t)$  montre un caractère parabolique. La constante parabolique d'oxydation est alors estimée à  $10^{-11} g^2 \times cm^{-4} \times s^{-1}$  environ. Cette valeur est d'un ordre de grandeur inférieure à celle des alliages chromine formeurs exposés à 1300°C et suggère la formation d'une sous-couche de silice qui joue le rôle de barrière de diffusion. L'oxydation, d'une durée totale de 100 heures, est limitée puisque la prise de masse de l'alliage n'excède pas  $2,6 mg \times cm^{-2}$ . Une succession de ruptures est observée dans le suivi thermogravimétrique mais les prises de masse associées restent faibles et laissent supposer que la silice assure la cicatrisation de la couche de chromine.

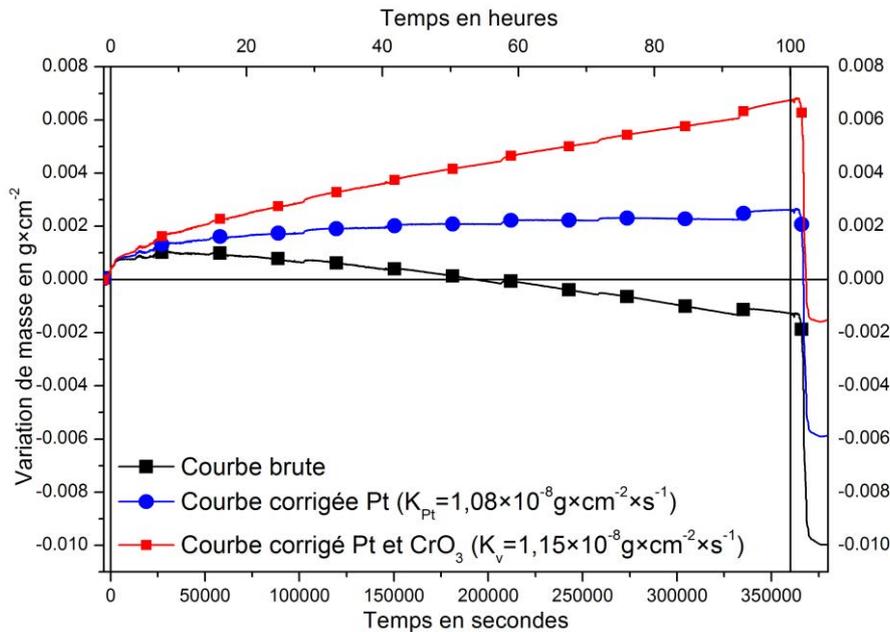


Figure 79 : Thermogramme de la phase  $\text{Cr}_3\text{Si}$  brut (en noir), corrigé de la volatilisation de l'appareillage (en bleu) et de la volatilisation  $\text{Pt}+\text{CrO}_3$  (en rouge)

L'observation métallographique (Figure 80) de la coupe transverse de l'alliage après 100 heures d'oxydation à 1300°C met en évidence la formation à la fois d'une très fine couche de silice et d'une couche externe de chromine. Aucune nitruration n'a été observée au sein de l'échantillon.

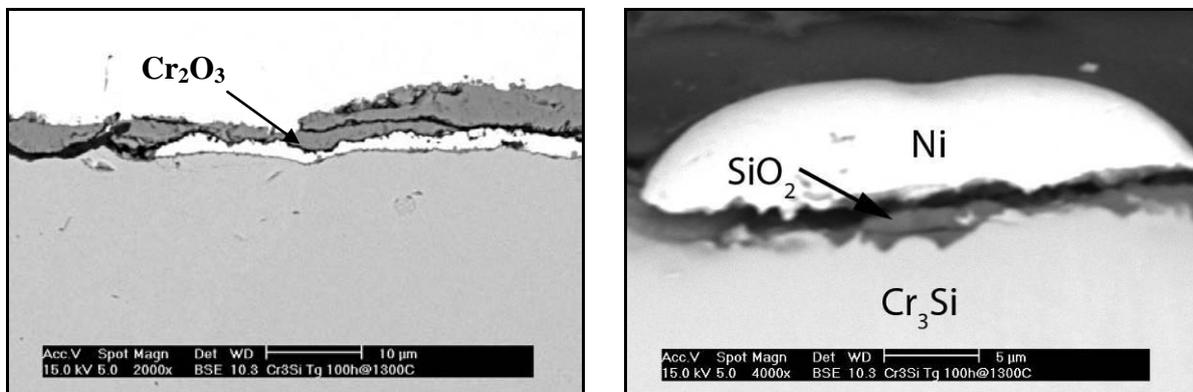


Figure 80 : Images en microscopie électronique à balayage de chromine (à gauche) et de silice (à droite) en surface de la phase  $\text{Cr}_3\text{Si}$  après 100 heures d'oxydation à 1300°C

#### V.4 Discussion - Conclusion : Effet du silicium sur l'oxydation du chrome à haute température

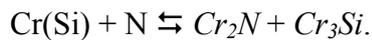
Les essais thermogravimétriques ont permis de montrer que les prises de masses des alliages Cr-Si contenant de 0,29 à 2,79 wt.%Si (0,5 à 5 at.%) sont d'autant plus faibles que la teneur en silicium est importante. Ce résultat est majoritairement à associer à la réduction de la nitruration. A partir d'une teneur en silicium égale à 0,55 wt.% (>1 at.%), la formation de

$Cr_2N$  devient limitée. L'absence de la couche de nitrure ne bénéficie malheureusement pas à l'adhérence des couches d'oxydes en conditions cycliques.

Le silicium, quand il est présent, forme des îlots de silice localisés à l'interface métal/oxyde et à cœur de la solution solide de chrome. Ces îlots peuvent, à haute température, bénéficier à l'adhérence des couches protectrices et limiter l'accès de l'azote au contact du métal.

Toutefois, même en présence de silicium, les thermogrammes présentent encore de brusques variations liées à la rupture des couches protectrices et l'azote pourrait alors accéder au métal. Dans ces conditions, la nitruration n'est que peu observée. Par conséquent, l'addition de silicium, même en faible proportion, doit suffisamment réduire l'activité du chrome et ainsi déplacer le domaine de stabilité thermodynamique de  $Cr_2N$  pour que ce composé ne soit plus stable sous  $P(N_2) = 0,8 \text{ atm}$ .

A des teneurs en Si élevées, (2,79 wt.% soit 5 at.%), l'exposition à haute température se traduit par la formation de  $SiO_2$  mais aussi de  $Cr_3Si$ . Cette dernière phase se forme selon le schéma réactionnel suivant :



La synthèse de cette phase  $Cr_3Si$  a démontré son bon comportement en oxydation puisqu'elle est à la fois silice et chromine formeuse. Par ailleurs elle n'est pas sujette à la nitruration. Elle peut être intéressante si elle se forme lors de l'oxydation des alliages base chrome.

---

## Chapitre 4. Sélection d'une famille d'alliages base chrome

Des résultats précédents ainsi que des données bibliographiques, il ressort que trois familles d'alliages base chrome peuvent éventuellement répondre aux contraintes sévères (Température, Oxydation, Corrosion, Mécaniques) imposées par l'industrie verrière. Le travail présenté dans ce chapitre vise à sélectionner au moins une de ces familles d'alliages au regard de leur faisabilité, de leurs propriétés mécaniques, de leur résistance à l'oxydation et de notre capacité à les optimiser.

Trois familles d'alliages sont ainsi étudiées:

1. Les alliages renforcés en solution solide par ajout de tungstène et de molybdène, et qui font suite aux travaux de Kessler [4] et Diliberto [3, 44, 45] concernant ces mêmes alliages préparés par frittage. Une partie de ces alliages a été synthétisée à l'aide du four à induction du LCSM ; l'autre partie, deux lingots de 200 grammes environ, a été élaborée par fusion à arc à l'ONERA.
2. Les alliages à précipitation 'cohérente' basés sur le système pseudo-binaire Cr-NiAl. Ces alliages devant être très majoritairement chrome formeurs, des compositions riches en Cr ( $> 75 \text{ at.}\%$ ) ont été étudiées.
3. Les alliages composites renforcés par des phases de Laves de type  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  constituent la dernière famille étudiée. Ces phases étant fragiles à basse température, il est souhaitable d'en limiter la proportion. Ainsi seuls ont été étudiés ici des alliages comportant moins de 10  $\text{wt.}\%$  en Ta de façon à permettre la solubilisation complète du tantale dans le chrome grâce à un traitement thermique à haute température.

La caractérisation structurale des échantillons après élaboration et l'effet de traitement(s) thermique(s) sur cette microstructure sont présentés dans une première partie. L'étude de leur tenue à l'oxydation à l'air fait l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

### ***I. Résultats des élaborations***

#### **I.1 Alliages Cr-W-Mo durcis en solution solide**

##### *I.1.1 Compositions des alliages*

Les compositions ont été choisies au regard des résultats qu'ont obtenus Diliberto et Kessler avec des alliages frittés. Elles se situent dans le domaine monophasé du diagramme de phase Cr-Mo-W (Figure 10), les trois éléments étant particulièrement miscibles entre eux.

Les synthèses au laboratoire ont été effectuées dans un creuset en ciment de zircon dans les conditions décrites au Chapitre 2.1.2, sous une contre pression de 60 *kPa* d'argon afin d'éviter la trop forte volatilisation du chrome. Plusieurs fusions successives se sont avérées nécessaires pour incorporer les métaux réfractaires à l'alliage liquide. Des lingots d'environ 70 grammes ont ainsi été obtenus.

Pour obtenir des pièces de plus grandes dimensions (jusqu'à 240 grammes), deux synthèses ont été réalisées à l'aide d'un dispositif de fusion par arc à l'ONERA. Elles ont nécessité de nombreuses refusions en dépit du fait que la charge initiale utilisée était un mélange de poudres des éléments purs (325 *mesh*).

Les compositions élaborées sont présentées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Compositions atomiques nominales des échantillons élaborés

<i>Dénomination</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>W</i>	<i>Pt</i>	<i>Pd</i>	<i>Provenance</i>
<i>Cr-WMo 1</i>	61,8	25,1	13,1	-	-	LCSM
<i>Cr-WMo 2</i>	69,1	20,3	10,6	-	-	LCSM
<i>Cr-WMo Pt</i>	60,9	25,4	13,3	0,4	-	LCSM
<i>Cr-WMo Pd</i>	60,7	25,3	13,2	-	0,8	LCSM
<i>Cr-WMo 1-O</i>	61,8	25,1	13,1	-	-	ONERA
<i>Cr-WMo Pd-O</i>	60,7	25,3	13,2	-	0,8	ONERA

#### I.1.2 Evaluation des températures de liquidus et de solidus.

La synthèse de ces alliages Cr-W-Mo est délicate en raison des très hautes températures de solidus et de liquidus des compositions étudiées. Ces deux températures ont été déterminées à l'aide du logiciel *ThermoCalc*<sup>®</sup> version *N*, référence « classique » pour *ThermoCalc*<sup>®</sup> [121], en extrapolant les données des diagrammes binaires Cr-Mo, Cr-W et Mo-W. La base de données *SSOL* compilée par le *SGTE* (Scientific Group Thermodata Europ) [122] a été utilisée.

Les calculs ont été menés pour la composition Cr-WMo 1 (40%Cr-30%Mo-30%W en pourcentage massique soit 62%Cr-25%Mo-13%W en titre atomique). Pour cette composition, le logiciel *ThermoCalc*<sup>®</sup> conduit à une valeur de 1980°C pour le solidus et de 2169°C pour le liquidus. Ces valeurs sont en accord avec le fait expérimental que la fusion de l'alliage conduit à celle du creuset lorsque ce dernier est en alumine ( $T_f = 2045^\circ\text{C}$ ).

Les calculs montrent que le premier solide à se former dans les conditions d'équilibre, a une composition (massique) proche de 19,8% Cr-30,3% Mo-49,9% W alors que le dernier liquide à se solidifier correspond à la composition 56,1% Cr-26,8% Mo-17,1% W.

Il est à noter que ces valeurs ne sont qu'approchées. En effet, les compositions de la phase liquide ternaire et de la solution solide étendue cubique centrée ternaire sont calculées exclusivement à partir des trois descriptions binaires. Aucun terme d'interaction ternaire n'est pris en compte dans la description du système global. Compte tenu de la prépondérance des interactions d'ordre binaire et de la simplicité des trois systèmes initiaux, selon toute vraisemblance les valeurs obtenues sont néanmoins assez proches de la réalité.

### I.1.3 Résultats des synthèses au LCSM

Les quatre alliages obtenus avec l'équipement du LCSM présentent tous la même microstructure. Une attaque métallographique des sections polies permet de mettre en évidence des grains de taille millimétrique et la présence de nombreux oxydes. L'observation au microscope électronique à balayage révèle que la solidification conduit à une microstructure dendritique (Figure 81).

Les deux solutions solides obtenues ont la même structure cristalline (cubique centrée  $Im\bar{3}m$ ) mais présentent une teneur en chrome différente (Tableau 20). Conformément aux prévisions thermodynamiques, les dendrites riches en tungstène (en clair) et donc plus réfractaires, croissent dans le liquide. Ce dernier s'enrichit en chrome et se solidifie (zones sombres) autour des dendrites. Les teneurs en molybdène dans les dendrites sont très voisines de celles mesurées dans les espaces interdendritiques.

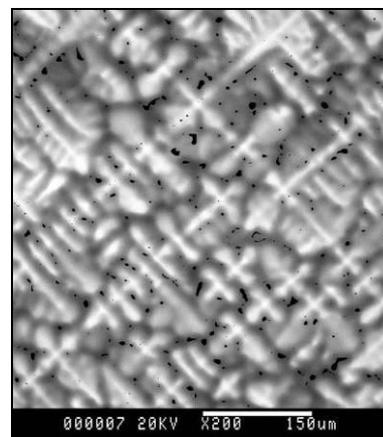


Figure 81 : Microstructure de l'alliage Cr-WMo 1 élaboré au LCSM par fusion (Image BSE)

La teneur minimale en chrome dans les phases constitutives est de l'ordre de 50 *at.%* et peut atteindre 80 *at.%*. Les éléments actifs, palladium et platine, sont exclusivement distribués dans le constituant interdendritique. Pour l'alliage Cr-WMo Pt, la présence d'infondu de tungstène n'est pas à exclure à la vue des résultats d'analyse.

Tableau 20 : Compositions atomiques moyennes (analyses EDS) des alliages Cr-WMo

Dénomination	at. %	Cr	Mo	W	Pt	Pd
<b>Cr-WMo 1</b>	Phase claire	48	32	20	-	-
	Phase sombre	75	21	4	-	-
<b>Cr-WMo 2</b>	Phase claire	62	24	14	-	-
	Phase sombre	79	17	4	-	-
<b>Cr-WMo Pt</b>	Phase claire	61	27	12	< seuil	-
	Phase sombre	75	19	5	1	-
<b>Cr-WMo Pd</b>	Phase claire	49	35	16	-	< seuil
	Phase sombre	80	16	2	-	2

#### I.1.4 Résultats des synthèses à l'ONERA

Les alliages ONERA ont été refondus jusqu'à 20 fois et tendent donc à être plus homogènes. Toutefois de grandes disparités microstructurales apparaissent d'un échantillon à l'autre (Figure 82), voire au sein d'un même échantillon. Ces alliages sont également biphasés mais la fusion par arc électrique génère une microstructure plus fine.

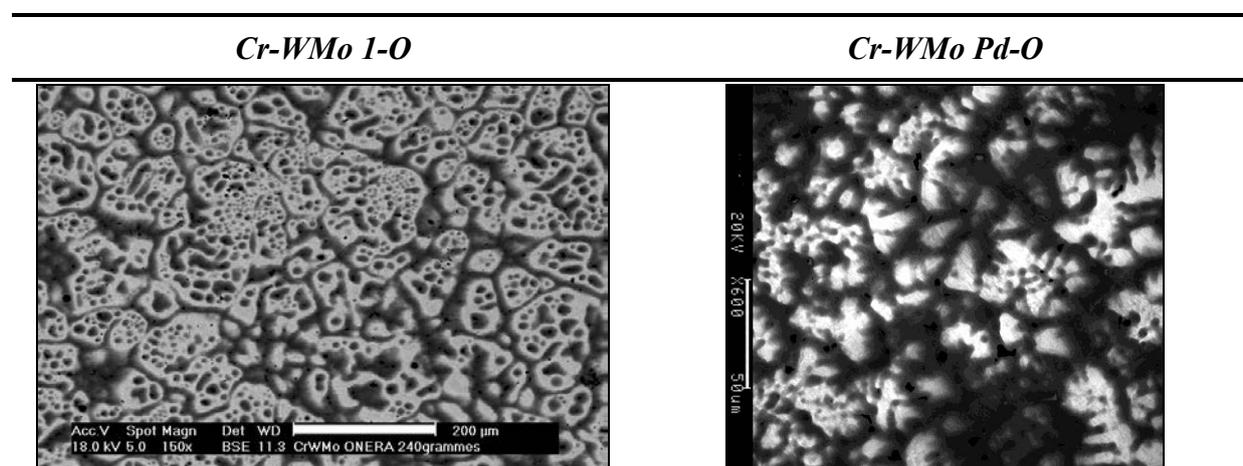


Figure 82 : Microstructure des alliages élaborés à l'ONERA par fusion à l'arc (Images BSE)

Dans le cas de l'alliage Cr-WMo Pd-O (Tableau 21), le palladium est présent exclusivement dans le constituant interdendritique riche en chrome. Les analyses EDS et les diffractogrammes de rayons X tendent à montrer que ces alliages contiennent en moyenne moins de chrome que leurs homologues préparés au LCSM. Bien qu'un excès de chrome ait été ajouté au départ pour tenir compte de la volatilisation du chrome consécutive à sa forte tension de vapeur aux températures de fusion des alliages, il a semble-t-il été insuffisant au regard du nombre important de fusions nécessaires à l'homogénéisation.

Tableau 21 : Compositions atomiques moyennes (analyses EDS) des alliages Cr-WMo élaborés par l'ONERA

<i>at. %</i>		<i>Cr</i>	<i>W</i>	<i>Mo</i>	<i>Pd</i>
<b><i>Cr-WMo 1-O</i></b>	Phase claire	40	30,3	29,7	-
	Phase sombre	74,8	5,6	19,6	-
<b><i>Cr-WMo Pd-O</i></b>	Phase claire	30	30	40	<0,5
	Phase sombre	69,5	5	23	2,5

### I.1.5 Evolution microstructurale

Un revenu d'homogénéisation à 1300°C a été appliqué à l'échantillon Cr-WMo 1 pendant 100, 200 et 300 heures sous argon. Les microstructures observées au MEB sont reportées à la Figure 83 et comparées à la microstructure brute. On observe une diminution du nombre moyen de dendrites avec la durée du recuit, mais l'homogénéisation complète est toutefois loin d'être obtenue. Afin d'évaluer les durées de traitement à appliquer, le coefficient d'interdiffusion  $\tilde{D}_{MoCr}$  a été déterminé à l'aide d'un couple de diffusion Cr-Mo (Figure 84) auquel a été appliquée la méthode de Boltzmann-Matano.

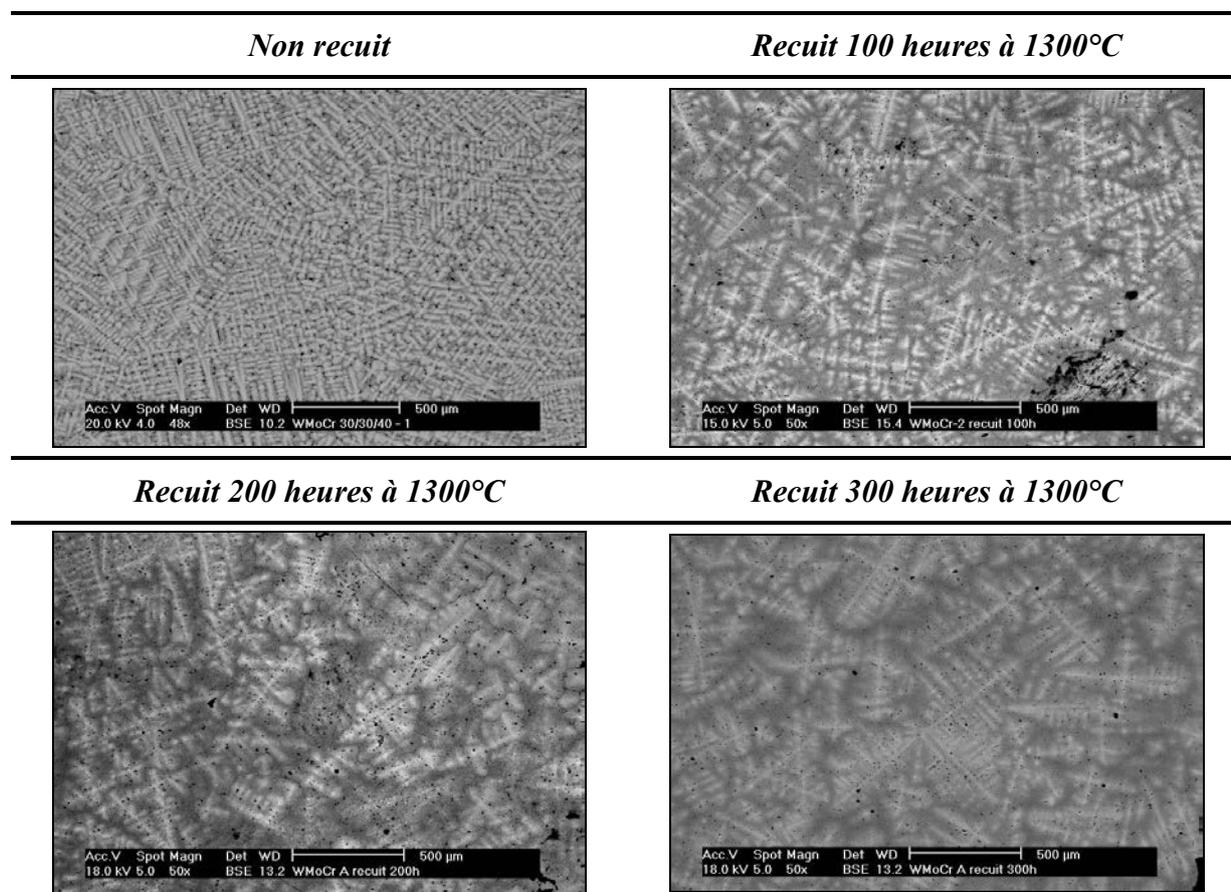


Figure 83 : Images en électrons rétrodiffusés de l'alliage Cr-WMo 1

Une fois le plan de Matano situé, le profil de composition est tracé en prenant cette abscisse comme origine. Le coefficient d'interdiffusion  $\tilde{D}_{MoCr}$  peut alors être calculé à l'aide de la relation suivante :

$$\tilde{D}_{MoCr}(C) = -\frac{1}{2 \times t} \times \frac{\int_{C(-\infty)}^C x dC}{\left(\frac{dC}{dx}\right)_C} \quad \text{Équation 5}$$

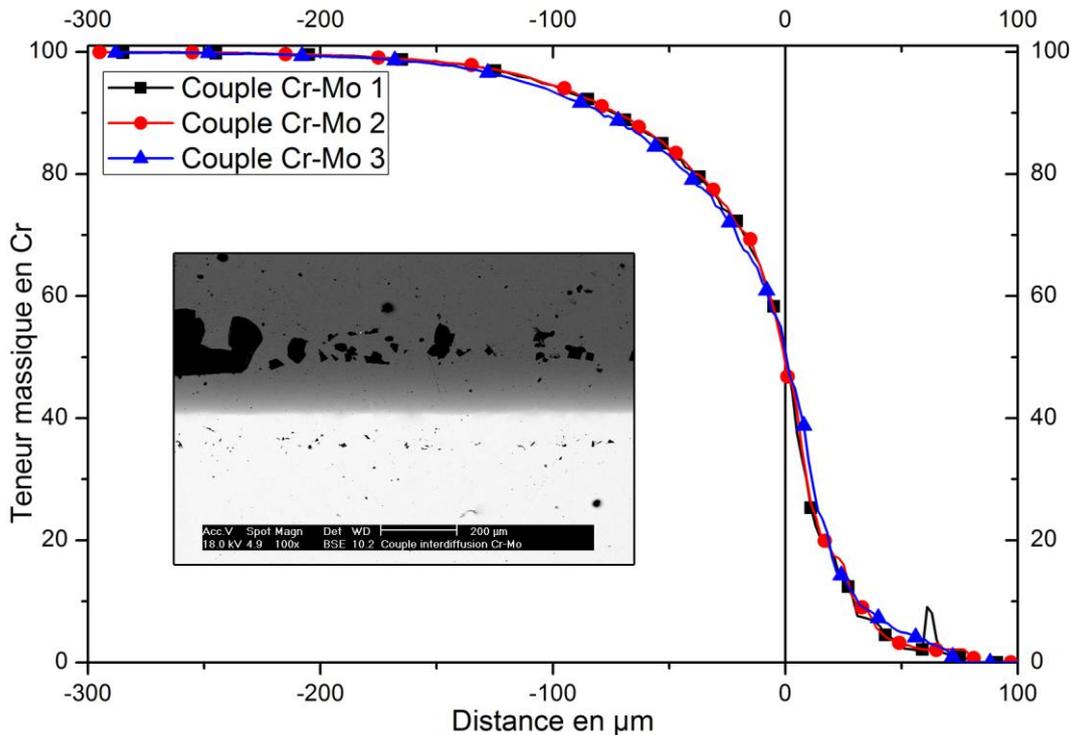


Figure 84 : Profils de concentration de l'interface Cr/Mo

Les valeurs des coefficients d'interdiffusion mesurées pour les trois profils étudiés évoluent entre  $10^{-13}$  et  $10^{-14} \text{ cm}^2 \times \text{s}^{-1}$  pour la température de  $1300^\circ\text{C}$ . Pour une concentration en chrome de  $70 \text{ at.}\%$ , le calcul conduit ainsi à la valeur  $\tilde{D}_{MoCr} = 1,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \times \text{s}^{-1}$ . On peut remarquer que le coefficient d'interdiffusion évolue peu avec la fraction atomique en chrome ; seules les valeurs obtenues pour des teneurs très élevées en cet élément sont légèrement supérieures à  $10^{-13} \text{ cm}^2 \times \text{s}^{-1}$ , valeur qui tend vers celle du coefficient d'autodiffusion du chrome donnée par Mundy *et al.* ( $2,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \times \text{s}^{-1}$  [123]).

Sur la base de ces résultats et si l'on suppose que les distances interdendritiques sont de l'ordre de  $40 \mu\text{m}$ , pour parvenir à une homogénéisation complète la durée du traitement d'homogénéisation serait de l'ordre de 2 années à  $1300^\circ\text{C}$ , durée bien évidemment inenvisageable sur le plan pratique.

## I.2 Alliages Cr-Ni-Al durcis par précipitation

### I.2.1 Compositions des alliages

Ces alliages ont été synthétisés au four à induction au LCSM ; ce sont les moins réfractaires des trois familles étudiées et leur élaboration n'a pas entraîné de difficulté majeure.

Les compositions préparées sont présentées au Tableau 23 et sont par ailleurs reportées sur la coupe isotherme du diagramme ternaire Cr-Ni-Al proposé à 1100°C par Prajitno (Figure 85).

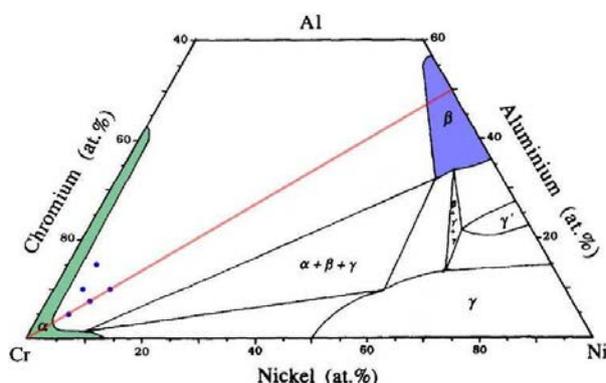


Figure 85 : Section isotherme à 1100°C du diagramme de phases Cr-Ni-Al et compositions réalisées (points bleus), d'après Prajitno [124]

Tableau 22 : Compositions des alliages Cr-Ni-Al réalisés

	at.%Cr	at.%Ni	at.%Al	wt.%Cr	wt.%Ni	wt.%Al
<i>Cr-5-5</i>	90	5	5	91,61	5,75	2,64
<i>Cr-8-8</i>	86	8	8	86,43	9,29	4,27
<i>Cr-10-10</i>	80	10	10	82,92	11,70	5,38
<i>Cr-5-10</i>	85	5	10	88,69	5,89	5,41
<i>Cr-5-15</i>	80	5	15	85,63	6,04	8,33

### I.2.2 Microstructure des alliages bruts

Les micrographies de la Figure 86 présentent les structures de trois alliages Cr-Ni-Al à l'issue de leur élaboration. Les microstructures des alliages Cr-8-8 et Cr-5-15 sont équivalentes respectivement à celles des nuances Cr-10-10 et Cr-5-10 présentées sur cette figure.

Les échantillons bruts sont biphasés à l'exception de l'échantillon le plus faiblement allié (Cr-5-5) qui tend à être totalement monophasé. Pour les alliages Cr-5-10 et Cr-5-15, la proportion du constituant eutectique reste faible même pour l'alliage le plus riche en Al. On note ici la présence du constituant eutectique au cœur de la solution solide.

Pour les compositions ayant une teneur en nickel supérieure à 8 at.%, le constituant eutectique forme un réseau continu autour d'une solution solide de chrome de forme parfois dendritique. Les cellules de solution solide ont un diamètre moyen de 50  $\mu\text{m}$ .

Le Tableau 23 regroupe les résultats des analyses effectuées à la microsonde électronique de Castaing au sein de la solution solide dans le cas des alliages bruts de coulée.

Quelle que soit la teneur en NiAl, la teneur en nickel mesurée est voisine de 4 *at.%* pour les alliages présentant un rapport Al/Ni de 1. Cette valeur est caractéristique de la solubilité limite de NiAl dans le chrome. Les teneurs en Al mesurées dans la solution solide de chrome y sont légèrement supérieures à celles de Ni.

Lorsque le rapport Al/Ni est supérieur à 1, les concentrations en nickel au sein de la matrice de chrome sont quasi inchangées - environ 4 *at.%* - alors que les teneurs en Al sont du même ordre que les compositions nominales. Ce résultat confirme que l'aluminium n'affecte pas la limite de solubilité du nickel dans la solution solide de chrome dans la gamme de composition étudiée, en cohérence avec le diagramme de phase de Prajitno présenté à la Figure 85.

La phase aluminure de nickel au sein de l'alliage Cr-8-8 contient en moyenne 10,4 *at.%* de chrome et 41,2 *at.%* d'aluminium.

Les diffractogrammes de rayons X réalisés à température ambiante sur les alliages avec Al/Ni = 1 montrent que les raies relatives à la matrice de Cr (A2) et de celles de la phase NiAl (B2) sont parfaitement superposées, indiquant un très bon accord paramétrique entre la solution solide de chrome contenant environ 4 *at.%* Ni et 4 *at.%* Al, et la phase NiAl contenant 10 *at.%* Cr.

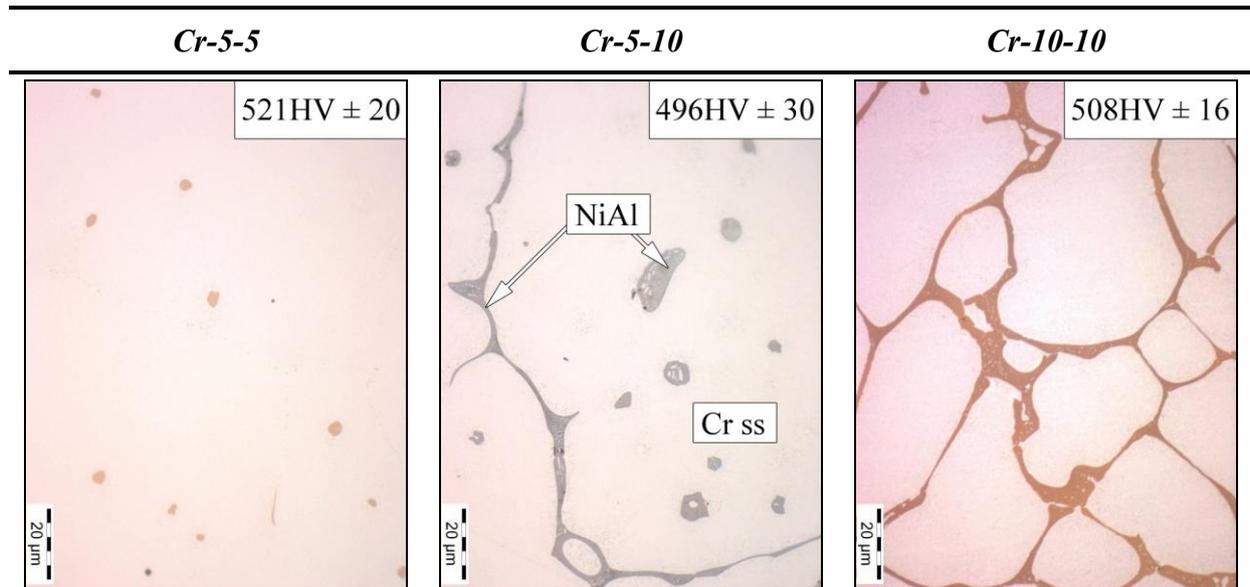


Figure 86 : Micrographies optiques d'alliages Cr-Ni-Al à l'issue de leur élaboration

Tableau 23 : Analyses par microsonde électronique des solutions solides de chrome des alliages Cr-Ni-Al à l'issue de leur élaboration

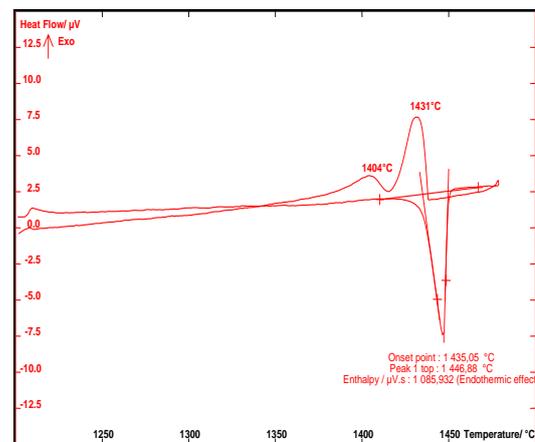
at. %	Cr	Ni	Al
Cr-5-5	91,4 ± 1,7	4,2 ± 1,1	4,4 ± 0,6
Cr-5-10	87,1 ± 1,2	3,9 ± 0,7	9,0 ± 0,5
Cr-5-15	80,9 ± 0,9	4,1 ± 0,4	15,0 ± 0,5
Cr-8-8	91,8 ± 0,9	3,1 ± 0,5	5,1 ± 0,4
Cr-10-10	89,8 ± 0,6	4,1 ± 0,4	6,1 ± 0,2

Les valeurs de microdureté, mesurées sur la solution solide de chrome, sont assez élevées (de l'ordre de 500  $HV_{0,1}$ ) et évoluent peu avec la composition des alliages. Ceux-ci sont par ailleurs assez fragiles à la température ambiante, du fait entre autre de la présence de nombreuses fissures, à tel point que l'alliage Cr-5-15 n'a pu être testé en oxydation.

### 1.2.3 Evolution microstructurale après recuit

Une analyse thermique différentielle (ATD) réalisée sur l'échantillon le plus fortement allié (Cr-10-10), et donc le moins réfractaire d'après le diagramme de phases, a permis de déterminer la température maximale à laquelle les alliages peuvent être recuits (Figure 87). Un pic de fusion est observé entre 1410°C et 1450°C. Au refroidissement, la solidification se déroule en deux étapes qui peuvent être attribuées respectivement à la formation de la solution solide de Cr et à la réaction eutectique. Au regard de ces observations, la température maximale de recuit a donc été définie à 1380°C, valeur à laquelle l'alliage est entièrement à l'état solide.

Après un recuit de 24 heures à 1380°C sous argon, suivi d'un refroidissement à  $6^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$ , tous les alliages montrent la présence de phase NiAl primaire résiduelle et d'une fine précipitation répartie uniformément au sein de la matrice de Cr (Figure 88). Le fait que l'alliage Cr-5-5 contienne encore la phase NiAl primaire suggère qu'à 1380°C la solubilité de la phase NiAl dans la matrice de chrome doit être inférieure à 14 at.%, valeur avancée par Huang [57].

Figure 87 : Analyse thermique de l'alliage Cr-10-10 à  $5^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$

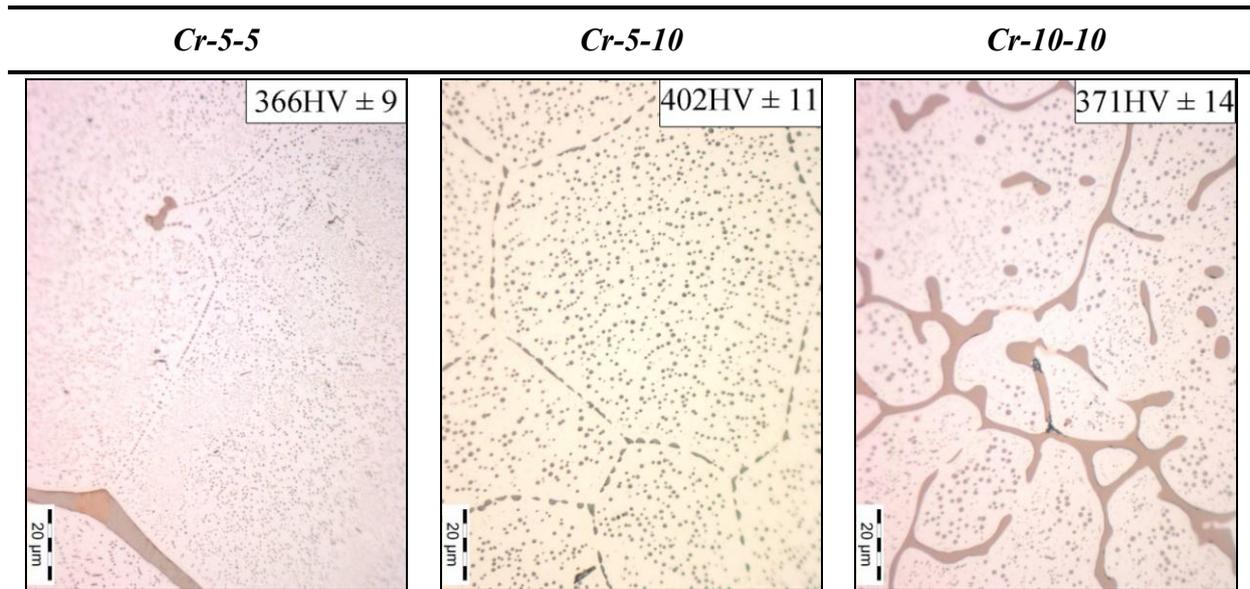


Figure 88 : Micrographies optiques de quelques alliages Cr-Ni-Al après recuit de 24 heures à 1380°C sous argon

On observe par ailleurs que la microdureté diminue après traitement thermique, indiquant un adoucissement de la solution solide de chrome. On note également une augmentation de la dureté avec la teneur en aluminium pour les échantillons recuits, l'échantillon à 15 *at.%*Al atteignant une microdureté de 450  $HV_{0,1} \pm 10$ .

### I.3 Alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta durcis par précipitation

Les alliages Cr-Ta ont des températures de fusion supérieures à 1700°C. Leur élaboration par fusion inductive au LCSM a nécessité plusieurs passes pour solubiliser totalement le tantale dans l'alliage liquide.

#### I.3.1 Compositions des alliages

Dans le cadre de cette étape de sélection, trois alliages binaires notés Cr-3Ta, Cr-6Ta et Cr-9Ta ont été synthétisés ; ils contiennent 3, 6 et 9 *wt.%* de tantale, soit 0,88 , 1,80 et 2,76 *at.%* respectivement. Cette gamme de composition a été choisie en vue de sélectionner une valeur permettant de solubiliser tout le tantale à haute température et de faire un traitement de revenu entraînant un durcissement par microprécipitation.

#### I.3.2 Caractérisation des échantillons bruts

Les alliages sont dans l'ensemble homogènes avec toutefois quelques précipités d'oxydes finement dispersés. La taille de grain est millimétrique au cœur du lingot alors qu'elle atteint quelques dizaines de microns au contact de la sole de cuivre (Chapitre 2.I.2.3).

Les microstructures sont très fines, comme le montrent les images BSE (Figure 89) où des cellules dont les pourtours correspondent à des ségrégations en tantale peuvent être observées. Même dans les alliages les plus riches, la phase  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  n'a pas été observée à l'issue de l'élaboration.

Les teneurs en tantale de la solution solide de chrome ont été mesurées à l'aide de la microsonde de Castaing (Figure 90). La matrice de chrome solubilise d'autant plus de tantale que la teneur nominale de cet élément dans l'alliage augmente. Le tantale tend à s'accumuler localement jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 11 à 12% massique dans le cas de Cr-9Ta. Si l'on se réfère au diagramme de phases, on voit donc que les joints de grains sont largement sursaturés. Les teneurs mesurées sont en accord avec les valeurs théoriques attendues sauf pour l'échantillon Cr-9Ta pour lequel elles sont légèrement inférieures aux prévisions ; la présence d'infondu de Ta peut en être la cause.

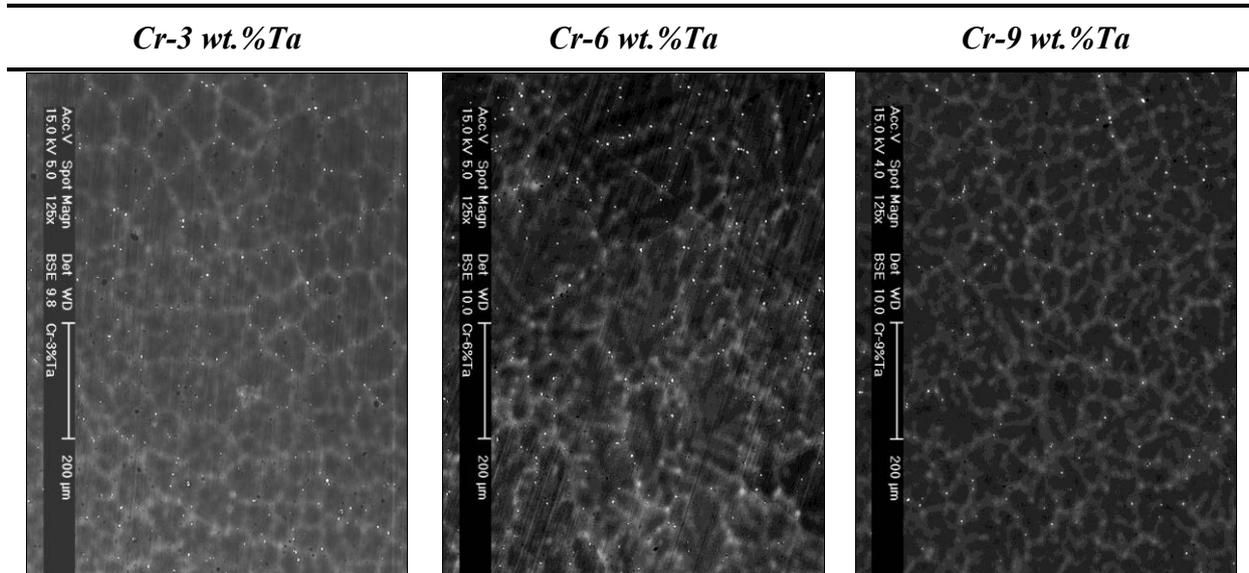


Figure 89 : Images MEB des alliages bruts Cr-3%Ta ; Cr-6%Ta et Cr-9%Ta respectivement

La microdureté à cœur de la solution solide de chrome a été mesurée avec une charge de 100 grammes sur les alliages Cr-Ta bruts. Les résultats montrent que la matrice de chrome est d'autant plus dure que la teneur en tantale y est élevée (Figure 92).

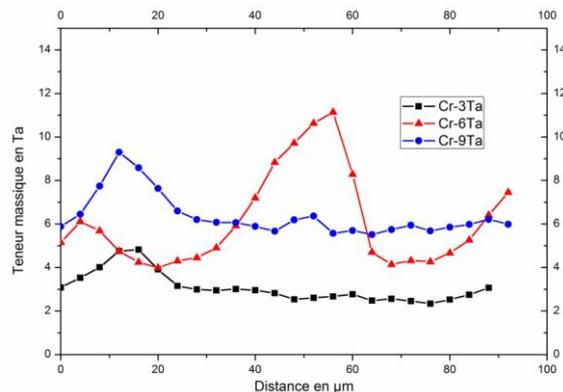


Figure 90 : Profils de concentration des alliages Cr-Ta

### I.3.3 Traitement thermique des alliages Cr-Ta à 1300°C

L'évolution microstructurale des alliages Cr-Ta a été suivie à 1300°C, température d'usage prévue. Les échantillons ont subi un traitement thermique de 24 heures sous atmosphère inerte d'argon. Pour ce faire, ils ont été placés dans un creuset cylindrique en alumine. La montée en température s'effectue à  $11^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$  et la descente à  $5,5^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$ . A l'issue du traitement, les échantillons sont observés au MEB et analysés par EDS.

Dans le cas de l'échantillon le plus riche en Ta (Cr-9Ta), et conformément au diagramme de phases de Venkatraman [48], un traitement thermique à 1300°C permet à la matrice de chrome, hors équilibre à cette température, d'évoluer vers la formation d'une solution solide pauvre en tantale (environ 4 wt.%) et de la phase de Laves  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ . Cette dernière précipite très finement sous la forme de petits bâtonnets ( $<1\ \mu\text{m}$ ). Les accumulations locales en Ta, initialement présentes, sont encore visibles après traitement thermique.

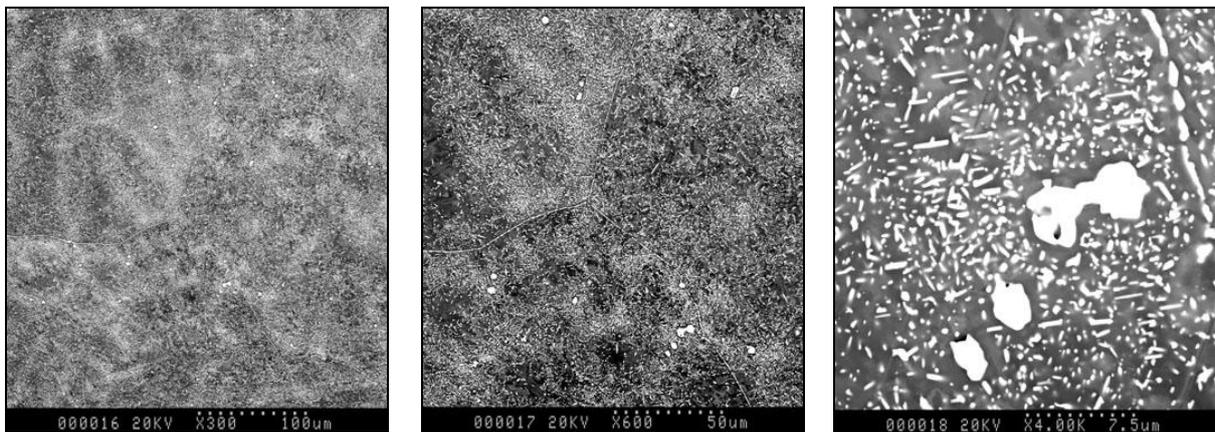


Figure 91 : Images MEB de la microstructure de l'alliage Cr-9 wt.%Ta après recuit

Les mesures de microdureté réalisées sur l'alliage recuit conduisent à une valeur moyenne de  $307\ \text{HV} \pm 38$ . On notera que la fine précipitation empêche de réaliser des mesures sélectives sur l'une ou l'autre des phases et que cette valeur de dureté intègre l'ensemble de la microstructure de l'alliage.

La Figure 92 permet de comparer les valeurs de microdureté des alliages recuits à celles des solutions solides des alliages bruts.

Les résultats obtenus montrent que le recuit adoucit globalement ces alliages et que la précipitation de la phase  $Cr_2Ta$  entraîne un durcissement qui augmente logiquement avec la teneur en tantale. Ce durcissement apparaît toutefois limité par rapport au durcissement en solution solide puisque la précipitation de la phase de Laves, consécutivement au traitement thermique, se traduit par une diminution des duretés.

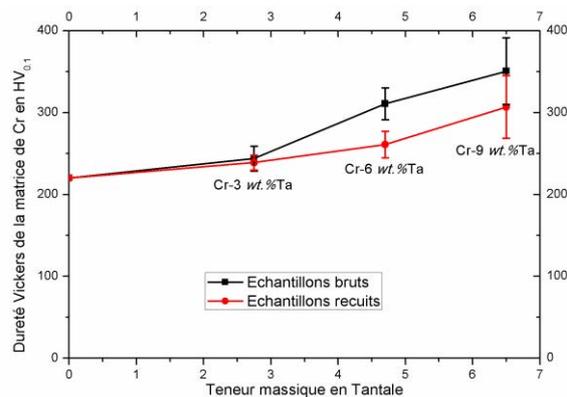


Figure 92 : Évolution de la dureté des alliages Cr-Ta en fonction de la teneur en tantale à cœur de grain – Influence du recuit

## II. Tenue à l'oxydation à l'air des alliages base chrome

Les courbes thermogravimétriques qui sont présentées ci-dessous ne tiennent pas compte de la volatilisation de la chromine. Ce paramètre est en effet difficile à quantifier dans les cas où des oxydes volatils tels  $MoO_3$  ou  $WO_3$  peuvent également se former.

### II.1 Alliages Cr-W-Mo

#### II.1.1 Alliages Cr-WMo élaborés au LCSM

La résistance en oxydation à l'air de l'alliage Cr-WMo 1 a été testée par thermogravimétrie sous air de 1100 à 1300°C (Figure 93). Les thermogrammes obtenus à 1100°C et 1200°C avec l'alliage Cr-WMo 1 brut présentent une allure similaire à ceux de la littérature [125]. Seul le test à 1100°C indique un comportement parabolique en oxydation. A 1200 et 1300°C, une perte de masse rapide est observée. A 1300°C, elle devient catastrophique et se manifeste dès que la température de palier est atteinte. Après essai, la présence de cristaux dans l'enceinte de la thermobalance indique la formation d'oxydes volatils de type  $MoO_3$ .

L'influence du recuit à 1300°C sur le comportement en oxydation a également été évaluée (Figure 94). Les thermogrammes obtenus traduisent tous le même type de comportement, avec une diminution rapide et régulière de la masse de l'échantillon une fois que la température de l'essai est atteinte. L'échantillon ayant subi un traitement thermique de 200 heures présente une cinétique d'oxydation voisine de celle de l'échantillon qui n'a pas été recuit.

Il faut rappeler que le signal enregistré rend compte à la fois de la formation de la couche superficielle de  $Cr_2O_3$  et de son oxydation en  $CrO_3$  volatil mais aussi de la volatilisation des

oxydes  $MoO_3$  et  $WO_3$ . De l'observation des cinétiques, on peut donc conclure que la vitesse de volatilisation de ces oxydes est très élevée. Après 200 heures, la couche d'oxyde présente en surface semble par ailleurs régulière (avec quelques imperfections) alors qu'après 300 heures, un bourrelet d'oxyde s'est formé.

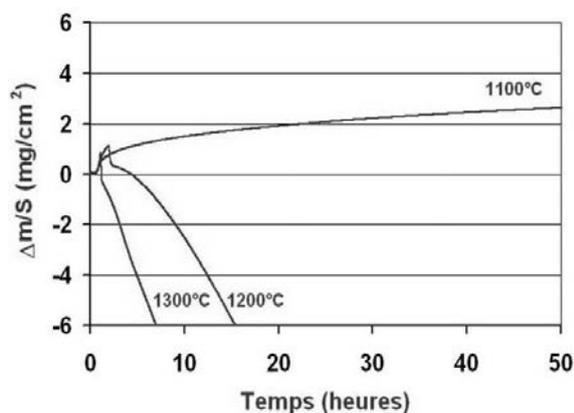


Figure 93 : Cr-WMo 1 : Oxydation à l'air de l'alliage brut entre 1100 et 1300°C

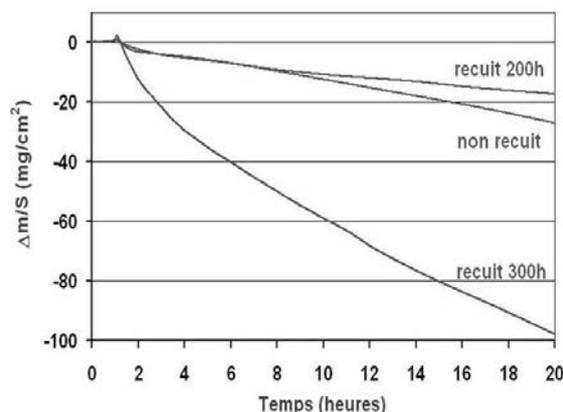


Figure 94 : Oxydation à l'air et à 1300°C de l'alliage brut et recuit à 1300°C

Après essai, les échantillons ont été découpés transversalement afin d'observer les faciès d'oxydation au microscope électronique à balayage. Après exposition, les échantillons Cr-WMo présentent sur la majeure partie de leur surface une couche compacte et continue de 20 à 60  $\mu m$  d'épaisseur (Figure 95). Sous cette couche compacte apparaît une zone d'environ 5  $\mu m$  appauvrie en Cr. Au-delà, l'alliage ne semble que peu affecté et la composition en chrome avoisine celle déterminée avant l'exposition à haute température.  $Cr_2O_3$  et  $MoO_3$  ont été par ailleurs identifiés par diffraction des rayons X dans les produits retrouvés dans l'enceinte de la thermobalance.

Les images en électrons secondaires révèlent la présence systématique de canaux plus sombres allant parfois jusqu'au cœur d'échantillon. Ces derniers parcourent les échantillons par l'intermédiaire du constituant sombre riche en chrome. Les analyses EDS indiquent que ces canaux sont en fait composés de nitrures de Chrome ; les alliages Cr-W-Mo sont donc sujets à la nitruration. Elle n'est cependant pas très marquée si on se réfère au chrome pur à cette

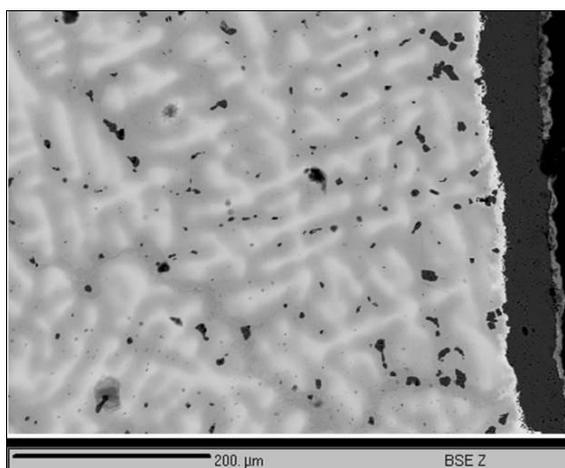


Figure 95 : WMoCr-1 : Image en électrons rétrodiffusés de la plaquette d'oxydation

température.

### II.1.2 Influence de l'augmentation de la teneur en chrome et d'ajout de Pt et Pd sur le comportement en oxydation des alliages Cr-WMo élaborés au LCSM

Les courbes thermogravimétriques enregistrées à 1300°C sur les alliages Cr-WMo 2, Cr-WMo Pt et Cr-WMo Pd (Figure 96) montrent que :

- La teneur élevée en Cr dans l'alliage Cr-WMo 2 conduit à une limitation de la perte de masse au cours du test. Deux interprétations peuvent être proposées : soit la cinétique d'oxydation est plus rapide, soit la volatilisation des oxydes est plus faible. Au regard des différences de concentration entre Cr-WMo 1 et Cr-WMo 2, c'est sans doute la seconde hypothèse qui doit être privilégiée.
- L'ajout d'un élément actif (Pd ou Pt) conduit également à des résultats satisfaisants en oxydation à l'air (surtout avec l'ajout de Pd), qui se rapprochent de ceux observés pour les mêmes nuances élaborées par frittage sous charge [3, 45]. L'influence du platine ne peut cependant pas être validée car les teneurs en chrome mesurées par EDS dans cet alliage sont anormalement élevées. Le « bon » comportement en oxydation de l'alliage contenant du platine peut donc être attribué au moins pour partie à cette teneur en chrome élevée.

A la surface de ces échantillons on observe la formation d'une couche de chromine compacte et adhérente (Figure 97) d'épaisseur comprise entre 20 et 30  $\mu\text{m}$ . Sous cette couche, une zone appauvrie en chrome de quelques microns d'épaisseur est observée. Le platine ou le palladium initialement présents dans le constituant interdendritique ne sont pas détectés dans les produits d'oxydation, aucune accumulation de ces éléments n'est notée dans l'alliage.

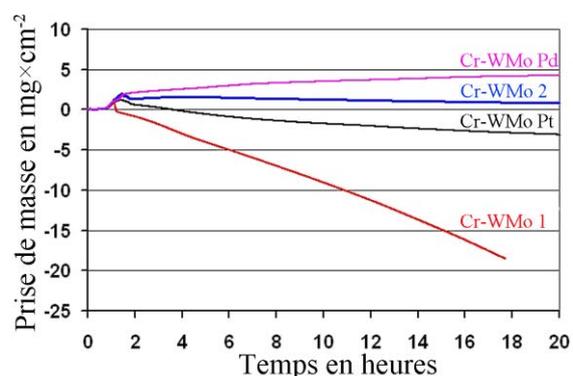


Figure 96 : Thermogrammes des alliages Cr-WMo 1, Cr-WMo 2, Cr-WMo Pt et Cr-WMo Pd à 1300°C

La présence de nitrures est une nouvelle fois mise en évidence dans ces alliages, ainsi que, dans le cas de l'alliage contenant du palladium, une importante oxydation interne.

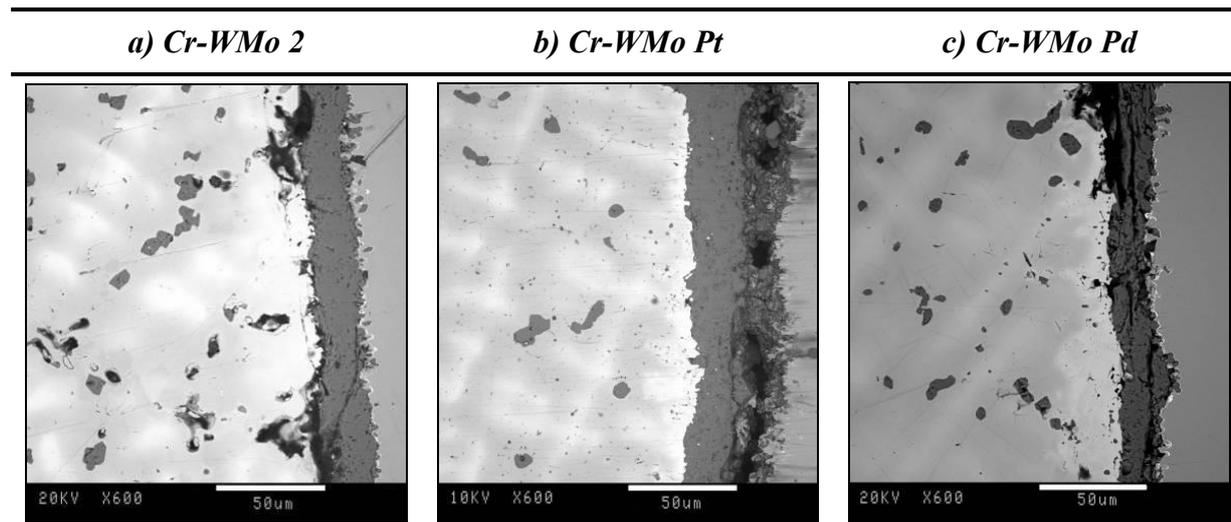


Figure 97 : Image en électrons rétrodiffusés des échantillons oxydés à 1300°C

### II.1.3 Alliages Cr-WMo élaborés à l'ONERA

Le comportement de l'alliage Cr-WMo 1-O en oxydation à 1300°C est catastrophique et se manifeste dès que la température de palier est atteinte (Figure 98), une perte de masse régulière est enregistrée, correspondant à environ  $53 \text{ mg} \times \text{cm}^{-2} \times \text{heure}^{-1}$ . Elle a conduit à l'interruption de l'essai après une heure de mesure. De nombreux cristaux de  $\text{MoO}_3$  sont retrouvés dans l'enceinte de la thermobalance à l'issue du test.

Les observations métallographiques après oxydation permettent de visualiser la morphologie très accidentée de l'interface et de la couche d'oxyde formée sur les alliages (Figure 99). Les analyses effectuées indiquent que l'oxyde correspond exclusivement à  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

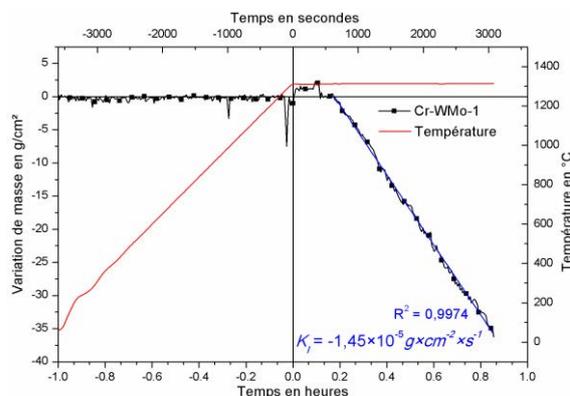


Figure 98 : Courbe de thermogravimétrie à 1300°C d'un alliage Cr-WMo 1-O

Sous la couche d'oxyde, on trouve une zone de 2 à 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur appauvrie en Cr, dont la teneur en cet élément est comprise entre 18 et 29 % en masse, soit 30 à 45 *at.*%. Une importante nitruration est observée localement avec formation de fines lamelles apparaissant en sombre sur les micrographies. La teneur en azote mesurée dans cette zone est de 2,5 à 3 % en masse, soit 15 à 20 *at.*%. Ce faciès avait déjà été observé par Diliberto sur des alliages de même composition élaborés par frittage, après exposition haute température de longue durée [3]. A noter la présence d'azote à cœur au sein de la solution solide la plus riche en chrome.

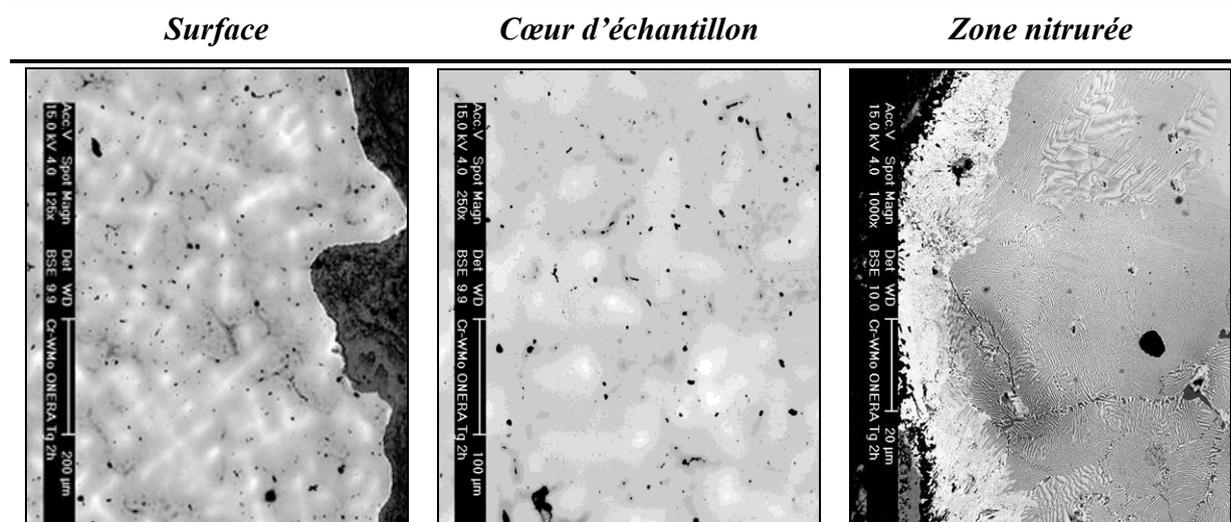


Figure 99 : Images MEB d'un alliage Cr-WMo 1-O après 1 heure d'oxydation à 1300°C.

#### II.1.4 Influence de l'ajout de Pd sur le comportement en oxydation de l'alliage Cr-WMo élaboré à l'ONERA

Le comportement en oxydation isotherme à 1300pC de l'échantillon Cr-WMo Pd-O a également été caractérisé (Figure 100). Une prise de masse limitée est observée pendant près de 13 heures à 1300pC. Le comportement de l'alliage au cours de cette étape semble être parabolique avec une volatilisation d'oxydes prononcée.

Sur la base d'une loi cinétique de type paralinéaire, les valeurs des constantes  $K_p$  et  $K_v$  ont été déterminées à l'aide du logiciel *OriginPro* sur les 13 premières heures du palier isotherme. Elles sont respectivement de  $6,7 \times 10^{-10} \text{ g}^2 \times \text{cm}^{-4} \times \text{s}^{-1}$  et  $-3,9 \times 10^{-8} \text{ g} \times \text{cm}^{-2} \times \text{s}^{-1}$  (Figure 100).

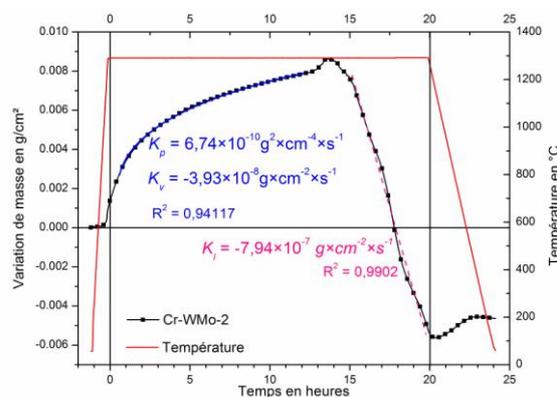


Figure 100 : Thermogramme de l'alliage quaternaire Cr-WMo Pd-O ONERA.

Une nette détérioration du comportement en oxydation se produit ensuite mais qui reste toutefois plus modérée que celle rencontrée avec l'échantillon sans palladium. Les observations réalisées en microscopie électronique à balayage après essai mettent en évidence des changements de microstructure importants : une nitruration massive est observée tant sous la couche de surface qu'à cœur de l'échantillon (Figure 101). Les couches d'oxydes sont composées d'oxydes mixtes de chrome et de tungstène  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$ , le molybdène n'étant pour sa part que très peu présent.

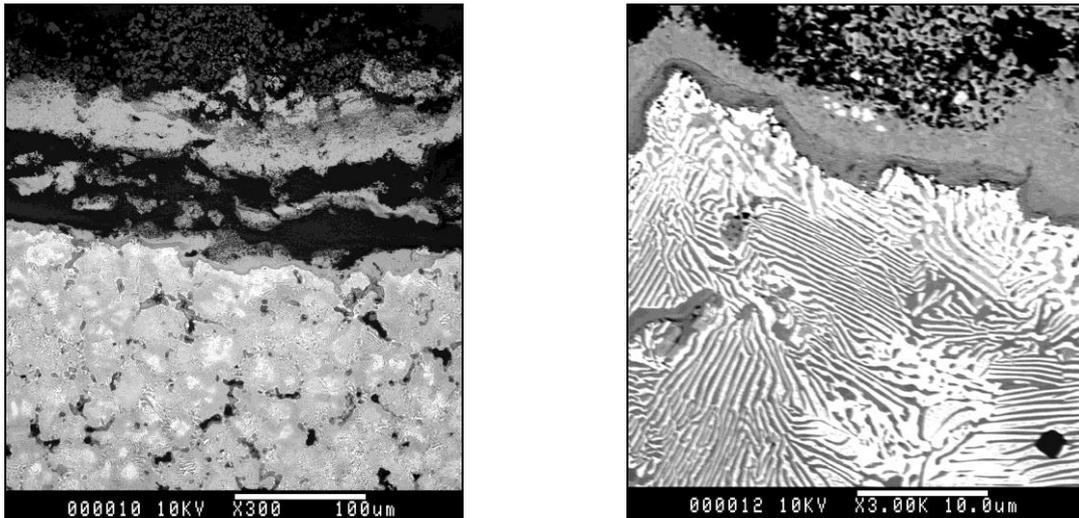


Figure 101 : Observations en microscopie électronique à balayage d'un échantillon Cr-WMo Pd-O après thermogravimétrie de 20 heures à 1300°C

Afin d'apprécier l'évolution du comportement en oxydation avec le temps, des essais de durées comprises entre 1 heure et 20 heures ont été réalisés en four tubulaire ouvert, à l'air du laboratoire. Ils révèlent que les joints de grains des alliages Cr-WMo Pd-O sont sujets à une forte oxydation interne dès les premiers instants de l'exposition à haute température, qui ne fait que s'amplifier lorsque l'exposition se prolonge (Figure 102).

Dans ces conditions et malgré les changements microstructuraux à cœur, la couche d'oxyde est bien adhérente, en dépit du choc thermique consécutif au retour à la température ambiante. Sous cette couche nous avons pu mettre en évidence une modification structurale de grande ampleur qui semble liée à l'état métallurgique initial de l'échantillon (Figure 103). Une attaque chimique au réactif de Murakami, a été réalisée pour mieux caractériser cette microstructure. Elle révèle des grains rectangulaires de petite taille, globalement de 20  $\mu\text{m}$  de côté, qui rappellent les structures observées après oxydation. Les alliages élaborés au LCSM par fusion inductive présentent quant à eux des grains de tailles largement supérieures puisque quasi millimétriques.

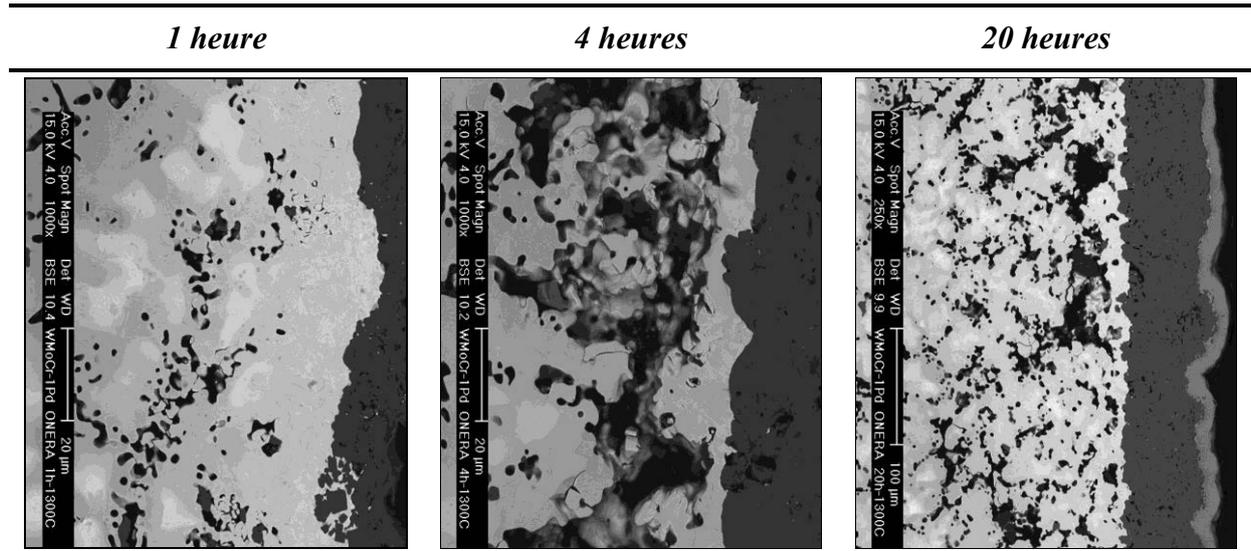


Figure 102 : Alliage Cr-WMo Pd-O à divers temps d'oxydation à 1300°C

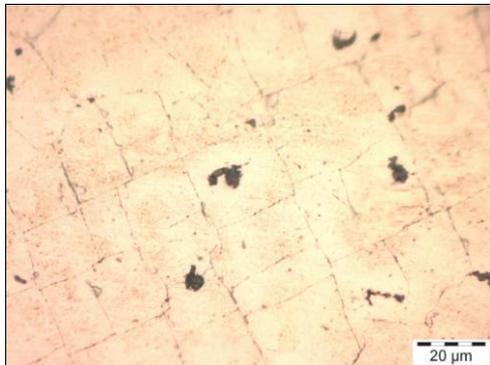


Figure 103 : Mise en évidence des grains de l'alliage Cr-W-Mo Pd-O par une attaque chimique au réactif de Murakami

Remarque : Aucune nitruration n'a été relevée pour les trois durées d'oxydation montrant que les conditions des essais en four tubulaire où le gaz oxydant n'est que peu renouvelé différent de celles des essais thermogravimétriques, effectués sous flux constant d'air synthétique de façon à protéger la tête de la thermobalance.

## II.2 Alliages Cr-Ni-Al

### II.2.1 Influence de la teneur en Ni et Al sur le comportement en oxydation

La Figure 104 présente les résultats des essais d'oxydation isotherme réalisés durant 20 heures à 1300°C sous air industriel sur du chrome pur (référence) et des alliages à 5%Ni-10%Al et 8%Ni-8%Al (*at. %*).

A cette température, une forte prise de masse initiale est observée pour chaque composition correspondant à la formation rapide d'une couche de chromine.

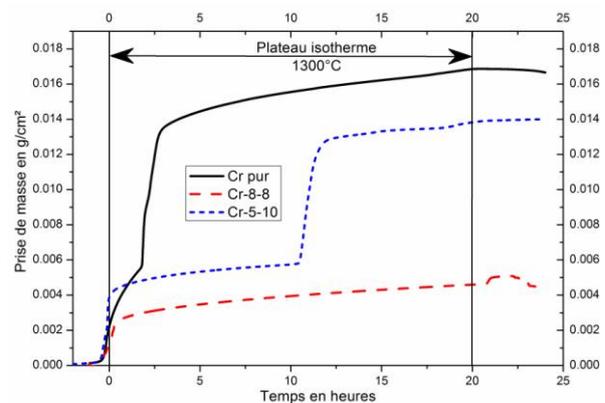


Figure 104 : Prises de masses à 1300°C sous air industriel de chrome pur et des alliages Cr-5Ni-10Al et Cr-8Ni-8Al

Pour les alliages Cr-5-10 et Cr-8-8, le changement de masse initial et la durée nécessaire pour atteindre un régime d'oxydation parabolique se réduisent considérablement et sont de l'ordre d'une dizaine de minutes. Ceci est particulièrement vrai pour l'alliage Cr-8-8 pour lequel la prise de masse n'excède pas  $4 \times 10^{-3} \text{ g} \times \text{cm}^{-2}$  après 20 heures, et qui n'est pas sujet à une reprise de masse rapide comme celle qui est rencontrée avec l'alliage Cr-5-10.

A l'issue de ces essais, le chrome et les alliages Cr-5-10 et Cr-8-8 présentent des morphologies différentes (Figure 105). Comme cela a été évoqué au Chapitre 0, le chrome pur se recouvre d'une couche d'oxyde peu adhérente. Des nitrures de chrome sont visibles directement sous la couche d'oxyde jusqu'à une profondeur de  $80 \mu\text{m}$ . L'alliage Cr-5-10, pour sa part, présente une couche d'oxyde de faible épaisseur ( $< 20 \mu\text{m}$ ) majoritairement composée de chromine, et qui se révèle non adhérente au substrat. Plus à cœur, la phase *NiAl*, primaire comme secondaire, est sujette à une forte oxydation sélective tandis que l'aluminium est nitruré jusqu'au centre de l'échantillon. Corrélativement à cette oxydation/nitruration préférentielle de l'aluminium, la solution solide de chrome s'enrichit en nickel.

En ce qui concerne l'alliage Cr-8-8, un fin liseré continu d'oxyde se forme à  $1300^\circ\text{C}$ . Les analyses par DRX et par microsonde indiquent qu'il est constitué d'une solution solide étendue  $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ , la partie interne étant très riche en aluminium, la partie externe très riche en chrome. Sous cette couche d'oxyde, la phase *NiAl* est oxydée sur 30 à 40 micromètres, tandis qu'un appauvrissement de l'alliage en aluminium est observé sur les 100 premiers microns. Au-delà de cette distance, la structure de l'alliage ne semble pas être affectée par l'oxydation.

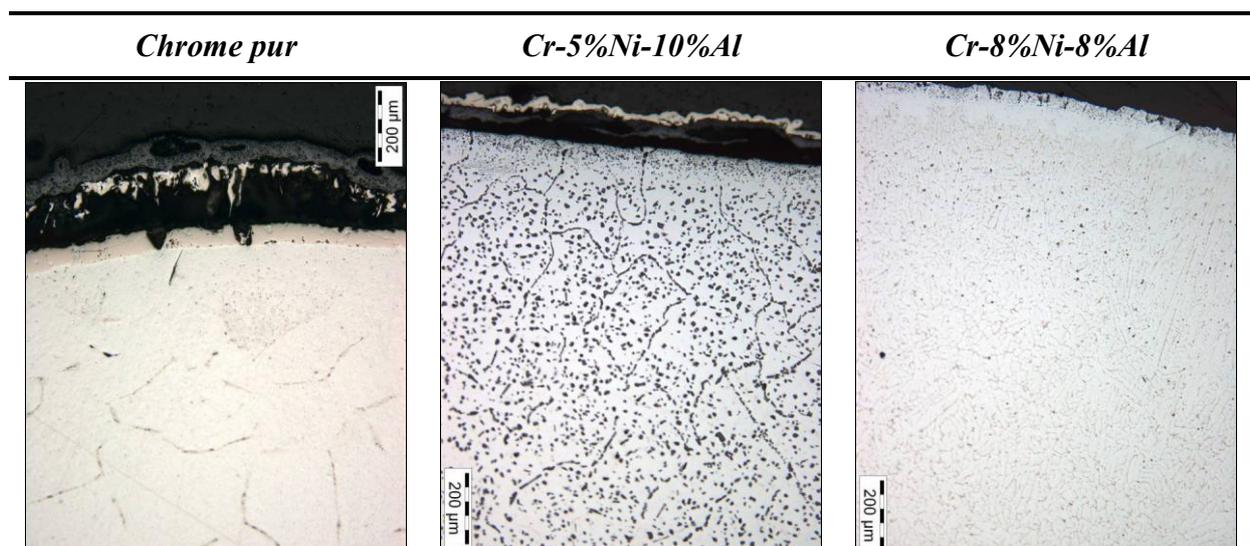


Figure 105 : Micrographies optiques du chrome pur et des alliages Cr-5-10 et Cr-8-8 après oxydation 20 heures à  $1300^\circ\text{C}$

On note par ailleurs que le comportement de l'alliage Cr-5-5 est équivalent à celui de l'alliage Cr-5-10, la teneur plus faible en aluminium conduisant à la nitruration du chrome sous la couche superficielle. La tenue en oxydation de l'alliage Cr-10-10 est par ailleurs comparable à celle de l'alliage Cr-8-8.

### II.2.2 Influence de la température sur le comportement en oxydation de l'alliage Cr-8%Ni-8%Al (at.%)

La Figure 106 montre l'influence de la température sur le comportement en oxydation de l'alliage de composition Cr-8%Ni-8%Al (at.%).

A 1100°C et 1300°C les prises de masse en fonction du temps évoluent de manière parabolique. A 1200°C, la courbe présente une discontinuité associée à une forte prise de masse.

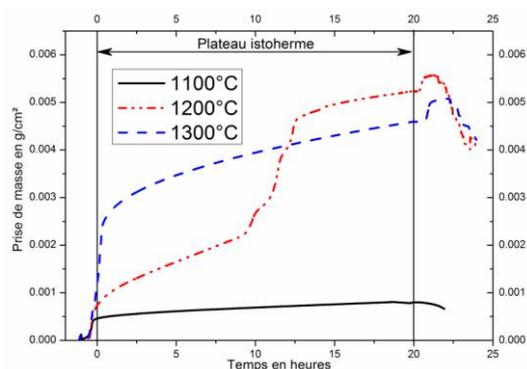


Figure 106 : Prises de masses en fonction de la température d'un alliage Cr-8-8 sous air industriel

La Figure 107 illustre l'état microstructural des échantillons après 20 heures d'oxydation. A 1100°C, une fine couche d'oxyde (5  $\mu\text{m}$ ) s'est formée à la surface de l'alliage. L'oxydation des phases primaires et secondaires de  $\text{NiAl}$ , tout comme l'appauvrissement en Al se limitent aux 15 premiers microns de l'alliage. L'oxyde formé se compose de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans sa partie externe et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans sa partie interne (interface oxyde-alliage).

A 1200°C l'oxydation interne ainsi qu'une nitruration de l'aluminium affectent les 50 premiers microns de l'alliage exposé. Sur l'échantillon observé, l'oxydation locale de la matrice est parfois plus marquée ce qui pourrait expliquer l'accident observé sur le suivi des prises de masses.

A 1300°C, l'oxydation se propage plus profondément mais les observations sont similaires à celles effectuées à 1100 et 1200°C, à l'exception de problèmes d'adhérence des couches d'oxyde qui se manifestent à cette température, et de l'apparition de précipités de  $\text{Cr}_2\text{N}$  juste sous la couche d'oxyde.

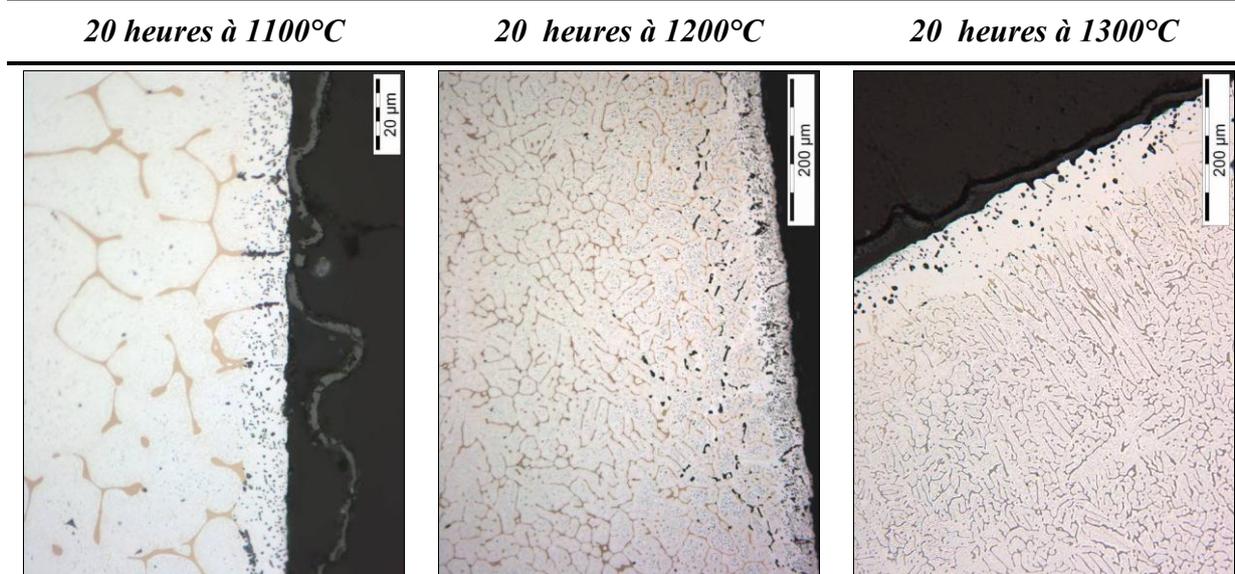


Figure 107 : Micrographies de l'alliage Cr-8%Ni-8%Al (at.%) après 20 heures d'oxydation à l'air à 1100, 1200 et 1300°C

La Figure 108 correspond au suivi thermogravimétrique du « meilleur » alliage étudié (Cr-8-8) oxydé durant 100 heures à 1300°C. La cinétique observée est parabolique, correspondant une nouvelle fois à la formation d'une couche protectrice duplex  $Al_2O_3+Cr_2O_3$  de faible épaisseur (20  $\mu m$ ). Dans le substrat, une oxydation interne est observée sur environ 200  $\mu m$  (Figure 109), corrélée à une baisse des teneurs en Al sur environ 100  $\mu m$ .

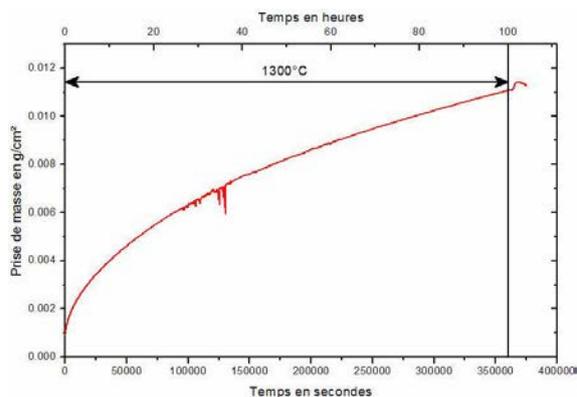


Figure 108 : Oxydation d'un alliage Cr-8%Ni-8%Al (at.%) durant 100 heures sous air industriel à 1300°C

L'alliage est oxydé plus profondément à certains endroits (Figure 109 (b)). Une couche sombre d'alumine est alors observable dans le substrat et semble correspondre à l'intersection des flux de diffusion de l'aluminium vers l'extérieur et d'oxygène vers le cœur de l'échantillon. Dans ce cas, la diffusion d'aluminium n'est plus suffisamment rapide pour assurer la formation d'une couche protectrice à la surface de la pièce.

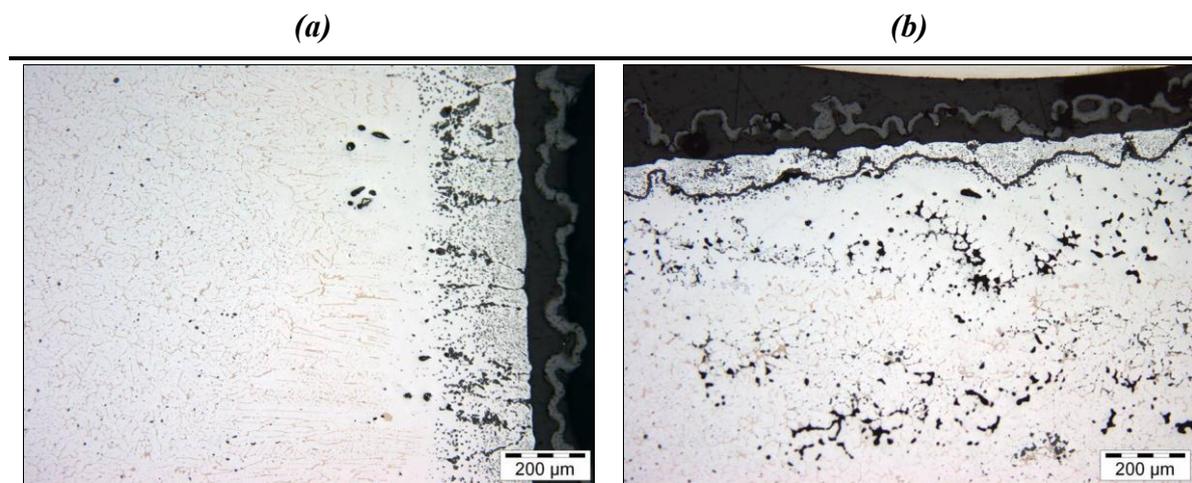


Figure 109 : Cr-8%Ni-8%Al (at.%) après 100 heures à 1300°C sous air – (a) oxydation uniforme et (b) zone d'oxydation locale plus rapide

### II.3 Alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta

#### II.3.1 Oxydation isotherme à 1300°C

Les couches de chromine formées à la surface des alliages Cr-3Ta, Cr-6Ta et Cr-9Ta exposés à 1300°C pendant 50 heures sont très épaisses (jusqu'à 200  $\mu\text{m}$  environ) et peu compactes (Figure 110). Le substrat métallique subit une oxydation interne avec formation locale d'oxyde de tantale ainsi qu'une nitruration importante quelle que soit la teneur en tantale. La nitruration peut s'étendre, par l'intermédiaire des joints de grains, à l'ensemble de l'échantillon mais ne semble pas affecter les précipités de  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  à cœur de grain. Elle est globalement moins marquée pour l'alliage Cr-9 wt.%Ta.

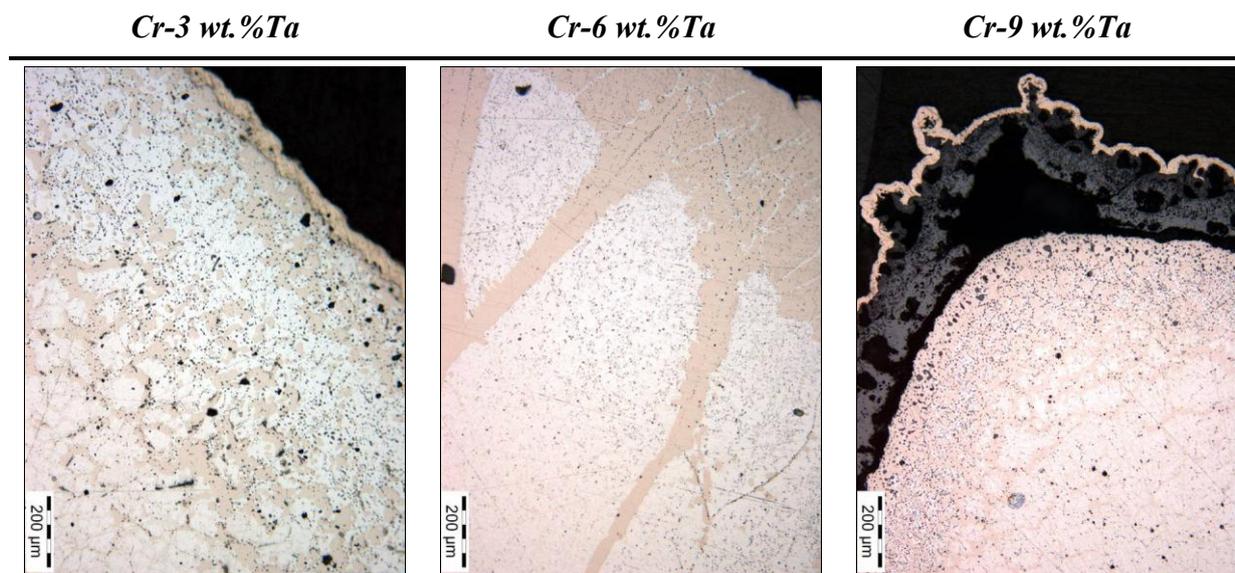


Figure 110 : Alliages Cr-Ta après 50 heures d'oxydation à 1300°C

Au cours d'une étude antérieure portant sur un alliage Cr-10 wt.%Ta, nous avons observé une couche de chromine moins épaisse (100  $\mu\text{m}$ ), continue et homogène. Cet alliage présentait également une nitruration beaucoup moins marquée, visualisée seulement au niveau d'une arête (Figure 112), c'est-à-dire là où les contraintes de croissance de la couche de chromine sont les plus élevées. Un essai en four tubulaire à 1300°C pendant 100 heures sur une des trois compositions synthétisées a montré le même comportement. On note également la présence d'un liseré d'oxydes riches en tantale à l'intérieur de la couche qui peut éventuellement modifier la vitesse d'oxydation.

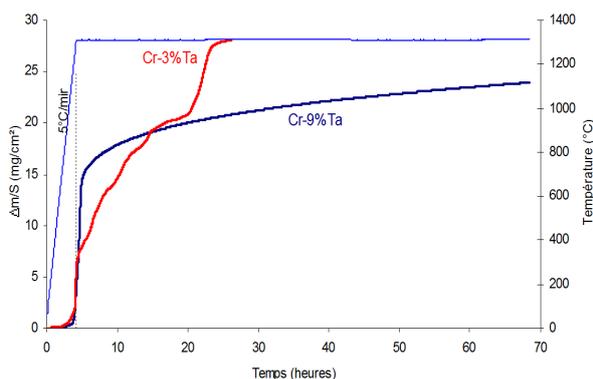


Figure 111 : Essais thermogravimétriques des alliages Cr-3 wt%Ta et Cr-10 wt%Ta à 1300°C sous air

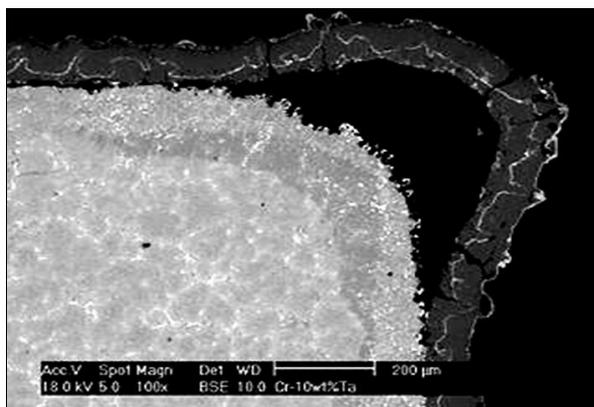


Figure 112 : Cr-10%Ta après 70 heures d'oxydation à 1300°C

La principale différence observée entre les alliages binaires Cr-Ta ayant apporté des résultats encourageants (absence de nitruration) et les autres (largement nitrurés) est la présence du composé eutectique Cr-Cr<sub>2</sub>Ta à l'issue de l'élaboration.

### II.3.2 Influence d'un traitement thermique sur l'oxydation isotherme de l'alliage Cr-9 wt.%Ta à 1300°C

Les prises de masse sont élevées que ce soit pour l'échantillon brut ou pour celui ayant subi un recuit de 24 heures à 1300°C. Le suivi thermogravimétrique montre de nombreuses reprises d'oxydation sur toute la durée du palier isotherme (Figure 113). Peu de différences sont observables entre les deux échantillons, la micro-précipitation de Cr<sub>2</sub>Ta ne semblant affecter ni en bien ni en mal l'oxydation de ces échantillons.

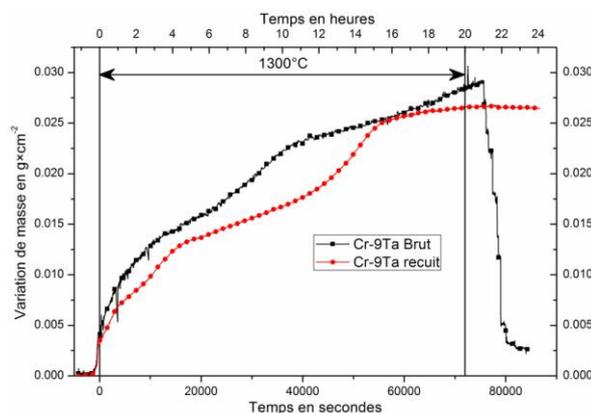


Figure 113 : Courbes thermogravimétriques d'échantillon Cr-9%Ta brut et recuit 24 heures à 1300°C

L'observation métallographique révèle, en surface de l'échantillon recuit, une couche de chromine épaisse d'environ  $50\ \mu\text{m}$ . Dans les deux cas étudiés, de larges couronnes de nitrures de chrome se retrouvent juste sous l'interface oxyde-métal initiale, d'épaisseurs voisines de  $300\ \mu\text{m}$  (Figure 114). Au-delà, seuls les joints de grains sont localement affectés par la nitruration. En résumé, Le comportement en oxydation de ces alliages rappelle très nettement celui du chrome pur.

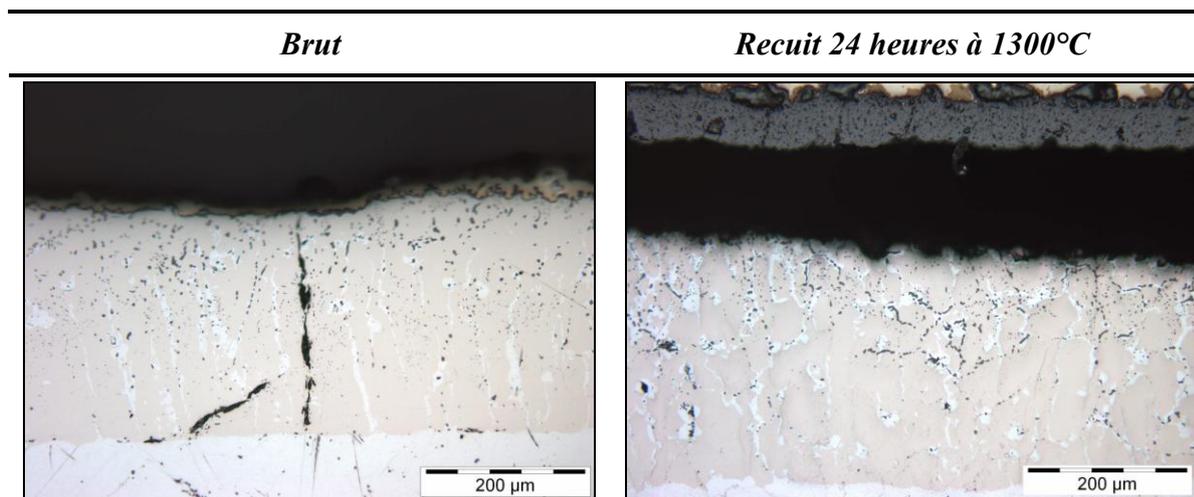


Figure 114 : Comparaison des faciès d'oxydation-nitruration d'alliages Cr-9 wt.%Ta après 20 heures d'exposition à 1300°C en thermobalance

### **III. Discussion et choix de la meilleure famille d'alliage.**

Les principaux résultats obtenus sur les trois familles d'alliages réfractaires envisagées sont résumés au Tableau 24.

Du point de vue de la faisabilité et au regard des températures de fusion des éléments constitutifs, les alliages les plus réfractaires Cr-W-Mo et Cr-Ta sont très délicats à élaborer avec les moyens du LCSM alors que les nuances Cr-Ni-Al peuvent être obtenues sans difficulté. Dans le cas des alliages Cr-W-Mo, des infondus sont parfois présents et rendent difficiles la maîtrise de la microstructure et de la composition du lingot.

Ces derniers sont toujours dendritiques et constitués de deux solutions solides, la différence entre les deux tenant essentiellement à leur composition en chrome. Cette microstructure tire son origine d'une vitesse de refroidissement trop rapide devant les coefficients d'interdiffusion dans ce système.

Pour vérifier que les propriétés mécaniques de ces alliages élaborés par fusion peuvent être supérieures à celles d'alliages obtenus par frittage [3], un essai de fluage traction sous atmosphère inerte d'argon à 1200°C a été réalisé à l'ONERA. Cet essai a été mené sur une

éprouvette issue d'un lingot de 240 grammes lui-même préparé au four à arc à l'ONERA. Le résultat de cet essai est présenté à la Figure 115.

Il apparaît que la vitesse de déformation de l'alliage Cr-WMo Pd-O soumis à une contrainte de 20 MPa à 1200°C est très élevée : elle a été évaluée à  $250 \mu\text{m} \times \text{heure}^{-1}$ , valeur comparable à celles obtenues par Diliberto [3] avec les alliages préparés par métallurgie des poudres dans des conditions expérimentales voisines. L'allongement de l'échantillon reste limité avec une valeur à rupture de 4,5%.

Il est toutefois difficile à ce stade de conclure sur le renfort en solution solide apporté par les éléments Mo et W en raison de quelques singularités liées à l'échantillon. En premier lieu, ce dernier ne montre pas une microstructure conforme à celle attendue, les grains étant de petite taille.

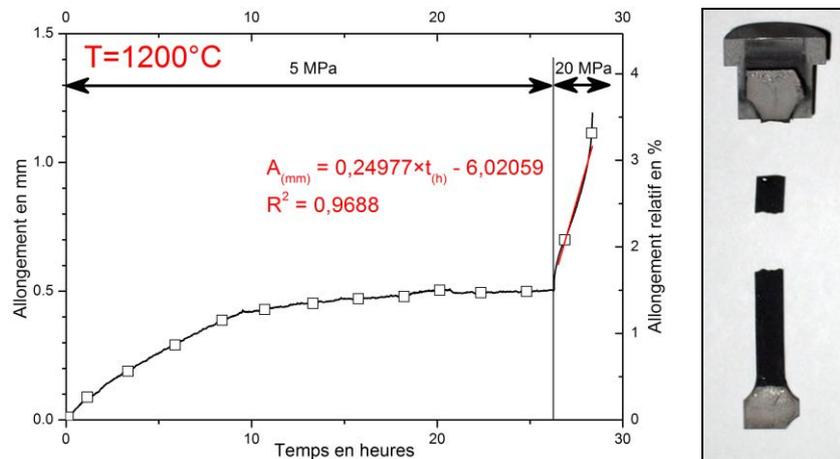


Figure 115 : Fluage traction à 1200°C d'une éprouvette Cr-WMo Pd-O et état post-mortem

Pour les alliages binaires Cr-Cr<sub>2</sub>Ta et pseudo-binaires Cr-NiAl, la microstructure souhaitée, à savoir obtenir une solution solide sursaturée en Ta et en NiAl respectivement à l'issue de l'élaboration, a pu être obtenue. On notera que dans le cas de Cr-NiAl, la proportion de NiAl pouvant être introduite dans la solution solide de chrome est bien inférieure à celle que nous espérons ajouter au regard du diagramme ternaire de Oforika [126] qui avance une solubilité de l'ordre de 20 at.% à 1150°C. Nos observations indiquent en effet que seulement 10 at.% de NiAl (soit 5 at.%Al) peuvent être dissous dans une matrice de chrome. De plus, l'augmentation des teneurs en Al dans la solution solide, à teneur en nickel constante, conduit à une augmentation de la dureté mais aussi de la fragilité du matériau à température ambiante qui est l'un des points critiques du développement des alliages base chrome.

Pour les alliages Cr-Ta, une fine dispersion de Cr<sub>2</sub>Ta peut être obtenue au sein de la matrice de chrome après traitement thermique. La microdureté augmente à la fois avec la teneur en

tantale dans la solution solide et avec la proportion de la phase durcissante, en restant toutefois à des valeurs modérées de l'ordre de 300 HV.

Du point de vue de la résistance à l'oxydation, de bons résultats ont pu être obtenus sur des alliages Cr-W-Mo grâce à des ajouts de Pd ; en l'absence de cet élément la tenue à l'oxydation est catastrophique en raison d'une importante volatilisation d'oxydes ( $WO_3$  et  $MoO_3$ ). Dans le cas de matériaux contenant du Pd, une oxydation interne couplée à la formation rapide de porosités indique que cet élément augmente la vitesse de diffusion du chrome par l'intermédiaire des joints de grains comme l'a montré Diliberto [3, 45].

Dans le cas des alliages Cr-Ni-Al, des cinétiques d'oxydation lentes peuvent être obtenues lorsque le matériau développe une couche d'alumine entre le métal et la couche de chromine. Pour cela, il est nécessaire que la phase  $NiAl$  primaire (eutectique) soit en proportion importante et finement distribuée dans l'échantillon afin d'assurer le transport de l'aluminium vers la surface où il s'oxyde. Seuls les alliages à 16 at.% de  $NiAl$  au minimum répondent à ces conditions.

Le comportement des alliages enrichis en aluminium (par rapport à la teneur en nickel) est différent. L'aluminium en solution solide dans le chrome ne semble pas contribuer à la résistance à oxydation. La vitesse de diffusion de l'aluminium dans le chrome est sans doute trop faible devant celle de l'aluminium dans le constituant eutectique ; la couche de chromine qui se développe alors en surface est perméable à l'azote (voir Chapitre 3.I) ce qui conduit à la nitruration de l'aluminium, dont l'affinité pour l'azote est plus élevée que celle du chrome.

Tous les alliages Cr-Ta étudiés sont chromine formeurs. Les teneurs très importantes en chrome dans ces alliages ( $> 97$  at.%) font qu'ils se comportent en oxydation de manière assez similaire au chrome pur. Les résultats montrent qu'une nitruration importante de la matrice de chrome peut y être observée. Toutefois lorsque le composé eutectique  $Cr(Ta)-Cr_2Ta$  est présent à l'issue de l'élaboration, la couche d'oxyde apparaît parfois suffisamment protectrice pour limiter la nitruration aux zones fortement contraintes, à savoir aux arêtes de l'échantillon.

Les alliages Cr-W-Mo élaborés par fusion présentent une tenue à l'oxydation à l'air à haute température incompatible avec l'application visée. Leur vitesse de déformation est de plus extrêmement élevée dans les conditions de l'essai. Au regard de ces résultats et devant la difficulté à les élaborer, l'étude de ces nuances Cr-W-Mo a été abandonnée dès la seconde année de ce travail.

Les alliages ternaires Cr-Ni-Al présentent l'avantage d'être plus faciles à élaborer. Toutefois, la phase *NiAl* présente des propriétés mécaniques médiocres à très haute température (très ductile) liées à la proximité des températures de fusion de cette phase ( $T_f = 1650^\circ\text{C}$ , palier eutectique à  $1468^\circ\text{C}$ ). Leur tenue à l'oxydation est plutôt bonne pour des teneurs en *NiAl* supérieures à 16 *at.%*. Ils se révèlent alors chromine et alumine formeurs. Toutefois, la cinétique rapide de l'oxydation mène à une désaluminisation forte du substrat et les couches d'oxydes protectrices ne peuvent pas se cicatriser en cas de rupture. Cette voie a également été abandonnée.

Seuls les alliages Cr-Ta présentent des caractéristiques à la fois microstructurales et en oxydation qui semblent compatibles avec une application type assiette de fibrage. L'exposition à l'air à haute température ne conduit pas à de profondes modifications microstructurales. Le chrome en solution solide peut être renforcé par une fine dispersion de phase de Laves. Le problème de nitruration de la matrice de chrome reste à résoudre mais les développements présentés au Chapitre 3 permettent d'espérer une réduction de cet effet.

Par ailleurs, les phases de Laves présentent en général un domaine d'homogénéité étendu [47, 127, 128] qui permet d'envisager de nombreux ajouts d'éléments susceptibles d'apporter des contributions bénéfiques aux propriétés mécaniques ou de résistance à la corrosion. Ces développements font l'objet du Chapitre 5.

Tableau 24 : Principales conclusions relatives à l'étude exploratoire des 3 familles d'alliages réfractaires base chrome

Alliages	$T_f$	Microstructure	Stabilité structurale	Propriétés mécaniques	Résistance à l'oxydation
<b>Cr-Cr<sub>2</sub>Ta</b>	1700 à 1800°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solution solide de chrome sursaturée,</li> <li>• Alliages homogènes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stable une fois la précipitation secondaire mise en place .</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dureté modeste de la solution solide (300 HV),</li> <li>• Peuvent s'avérer fragiles.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alliage chromine formeur se comportant à l'air à HT de façon assez proche du chrome pur,</li> <li>• Résultats d'oxydation non reproductibles,</li> <li>• Tendence à la nitruration inférieure au chrome pur surtout lorsque Cr<sub>2</sub>Ta primaire est présent.</li> </ul>
<b>Cr-NiAl</b>	1400-1450°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solution solide de chrome,</li> <li>• Sursaturée,</li> <li>• Constituant eutectique pour une teneur en NiAl &gt; 10 at. %</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stable une fois la précipitation secondaire mise en place,</li> <li>• Evolution rapide lors d'exposition à l'air à haute température.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dureté élevée, croissante avec %Al en solution solide, mais fragilité accrue à l'ambiante,</li> <li>• NiAl est donné très ductile à la température d'emploi.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bon comportement Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formeur si teneurs en NiAl &gt; 16 at. %,</li> <li>• Liée aux répartition et proportion de la phase NiAl primaire,</li> <li>• Pas d'influence bénéfique de l'addition d'Al en solution solide,</li> <li>• Vitesse de diffusion d'Al dans la matrice de chrome faible</li> </ul>
<b>Cr-WMo</b>	2100-2200°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dendritique,</li> <li>• Grains larges,</li> <li>• Structure plus propice à de bonnes propriétés mécaniques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extrêmement stable, sauf en présence de Pd.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dureté élevée,</li> <li>• Alliages peu fragiles,</li> <li>• Vitesse de déformation élevée à haute température.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Comportement chromine formeur et parabolique,</li> <li>• Prérequis : Teneur en chrome élevée (60 at. %) et/ou présence de Pd,</li> <li>• Formation d'oxydes volatils,</li> <li>• Tendence à la nitruration.</li> </ul>
Alliages	$T_f$	Microstructure	Stabilité structurale	Propriétés mécaniques	Résistance à l'oxydation

---

## Chapitre 5. Optimisation des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta : Etude microstructurale et caractérisation mécanique

Les résultats présentés dans le chapitre précédent et rassemblés au Tableau 24 montrent que la phase Cr<sub>2</sub>Ta peut être finement dispersée au cœur de la solution solide de chrome. Les alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta peuvent donc éventuellement être renforcés par précipitation d'une phase durcissante à haute température par le biais d'un traitement thermique adéquat.

Toutefois, leur exposition à l'air conduit à la formation d'une couche d'oxyde qui ne limite pas la formation massive de nitrures de chrome dans la partie périphérique des échantillons.

Pour limiter la formation de ces phases extrêmement fragilisantes, ainsi que pour optimiser les propriétés en oxydation et accroître la résistance mécanique à haute température, différents ajouts ont été réalisés sur la base de l'alliage Cr-9 wt.%Ta.

Dans une première partie, nous présenterons les principaux résultats des élaborations, puis discuterons de l'influence des éléments d'addition sur les caractéristiques microstructurales. L'étude du vieillissement d'un alliage optimisé sera ensuite décrite.

Dans une seconde partie, nous donnerons les résultats des essais de dureté et de fluage trois points sur des alliages choisis qui permettent de se prononcer sur leurs propriétés mécaniques à basse et à haute température.

### ***I. Addition de silicium***

Il a été montré au Chapitre 3.V que le silicium pouvait avantageusement limiter la nitruration du chrome pur lors de longues périodes d'exposition sous air à 1300°C.

Pour vérifier si l'ajout de cet élément aux alliages Cr-Ta avait un effet analogue, des alliages ternaires Cr-Ta-Si ont été élaborés. Les teneurs en Si choisies sont inférieures à la limite de solubilité de cet élément si l'on considère le seul diagramme binaire Cr-Si, sachant que le diagramme ternaire Cr-Ta-Si n'est pas disponible. Les compositions sont données au Tableau 25. Les synthèses de ces différents alliages ont été effectuées au laboratoire à l'aide du dispositif de fusion inductive, associé suivant les cas au dispositif permettant de préparer des barreaux (Chapitre 2.I.2.3).

Tableau 25 : Compositions nominales des alliages Cr-Ta-Si étudiés

wt. %	wt. %Cr	wt. %Ta	wt. %Si	at. %Cr	at. %Ta	at. %Si
<b>Cr-9Ta (référence)</b>	91	9	-	97,24	2,76	-
<b>Cr-9-1,5</b>	89,50	9	1,50	94,35	2,73	2,93
<b>Cr-9-3</b>	88	9	3	91,53	2,69	5,78
<b>Cr-4-2</b>	94	4	2	95,09	1,16	3,75

### I.1 Microstructure des alliages à l'issue de leur élaboration

Les microstructures types sont présentées à la Figure 116. Toutes les compositions élaborées correspondent à des alliages biphasés, avec une solution solide de chrome - première phase à se solidifier - et un constituant eutectique Cr-Cr<sub>2</sub>Ta bordant la solution solide de chrome. La taille de grains varie sensiblement selon la méthode d'élaboration et peut atteindre 500  $\mu\text{m}$  dans sa plus grande dimension lors de la solidification en sole froide. Quelques inclusions d'oxydes sont présentes aux joints de grains mais restent toutefois peu nombreuses. La micrographie de l'alliage Cr-9-3 révèle de nombreuses fissures qui se sont formées lors de la préparation métallographique de cet échantillon.

La composition la plus riche en chrome (Cr-4-2) manque d'homogénéité, la structure eutectique n'étant pas observée sur l'ensemble de ce barreau. On y observe des contrastes de compositions chimiques du cœur de la solution solide vers la périphérie que l'on ne retrouve pas dans un alliage contenant davantage de silicium.

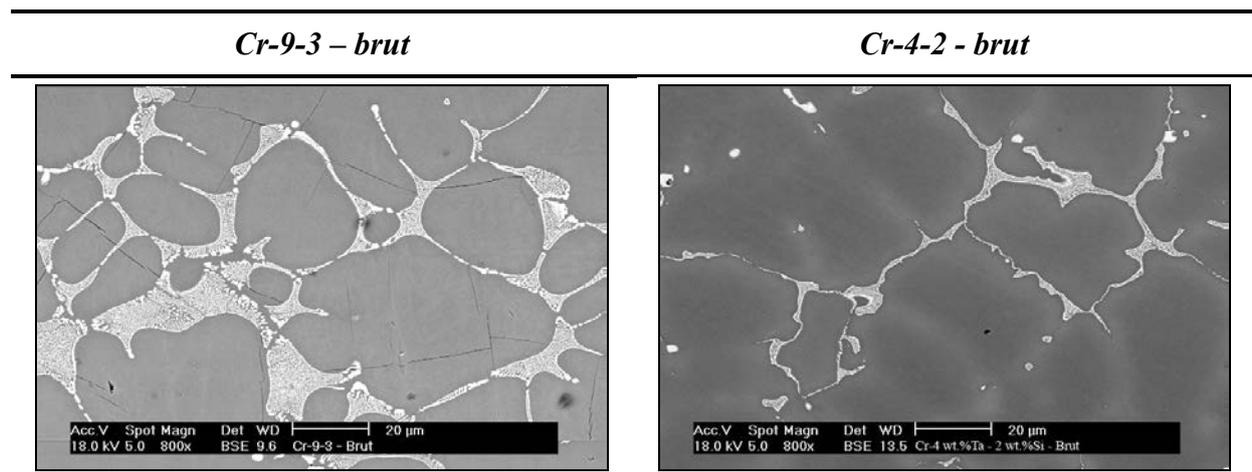


Figure 116 : Microstructures de deux alliages Cr-Ta-Si à l'issue de leur élaboration

Des analyses par microsonde électronique (Tableau 26) menées sur l'alliage Cr-9-3 montrent que la matrice de chrome n'accueille plus que 4,25 wt.% de tantale contre 6 wt.% dans un alliage de même teneur en tantale dépourvu de silicium. Les analyses menées sur ces alliages

ternaires indiquent par ailleurs que de façon générale la teneur en tantale au cœur de la solution solide de chrome a tendance à diminuer avec l'augmentation de la concentration en silicium.

Le constituant eutectique contient en moyenne 28 wt.%Ta, ce qui est un peu plus faible que la valeur observée sur le diagramme de phases binaire Cr-Ta établi par Venkatraman [48]. Cet auteur situe en effet la composition de l'eutectique aux environs de 34 wt.%Ta

Les analyses montrent que le silicium est réparti dans tous ces alliages de manière uniforme au sein de la matrice de chrome à hauteur d'environ 2 wt.%. Il tend toutefois à s'accumuler préférentiellement dans la phase de Laves ou à sa proximité immédiate. Sa teneur peut y atteindre 8 wt.% (17 at.%).

Tableau 26 : Résultats des analyses microsondes de l'alliage Cr-9%Ta-3%Si brut de fusion

wt. %	Cr	Ta	Si
<b>Solution solide de chrome</b>	93,78 ± 0,48	4,25 ± 0,41	1,98 ± 0,10
<b>Constituant Eutectique</b>	68,45 ± 1,27	27,74 ± 1,21	3,80 ± 0,18

L'ajout de silicium se traduit donc par une forte augmentation de la proportion du constituant eutectique Cr-Cr<sub>2</sub>Ta probablement par un effet sur la solubilité du tantale dans le chrome.

## I.2 Microstructure des alliages après recuit à 1300°C

Dans l'optique d'atteindre la microstructure d'équilibre à la température de service, les alliages Cr-9-3 et Cr-9-1,5 ont subi un traitement thermique de 20 heures à 1300°C sous argon. Les vitesses de montée et de descente en température ont été fixées respectivement à 20 et à 5°C×min<sup>-1</sup>. Les microstructures des échantillons à l'issue de ce traitement thermique sont présentées à la Figure 117 ; les compositions des différentes phases sont données au Tableau 27.

Pour les deux compositions, qui diffèrent essentiellement par leur teneur nominale en Si, une fine précipitation apparaît au cœur de la matrice comme dans le cas des binaires à 9 wt.%Ta (Figure 117). Toutefois l'alliage contenant 3 wt.%Si présente une dispersion nettement plus fine que l'alliage à 1,5 wt.%Si.

Les teneurs en tantale dans la solution solide de chrome en équilibre avec la phase Cr<sub>2</sub>Ta sont alors globalement identiques (4 wt.%) quelle que soit la teneur en Si ; les valeurs sont assez dispersées en raison de la micro-précipitation qui rend les analyses difficiles.

Les teneurs en Si au sein de la solution solide de chrome sont constantes et homogènes comme en témoignent les profils de concentration de la Figure 118. Les concentrations massiques moyennes en Si sont ainsi de  $2,28 \pm 0,23$  et  $2,60 \pm 0,43$  pour les alliages Cr-9-1,5 et Cr-9-3 respectivement.

Les phases de Laves contiennent d'autant plus de Si que les teneurs nominales en cet élément dans les alliages sont importantes. L'excédent de silicium de l'alliage Cr-9-3 est essentiellement contenu dans la phase Cr<sub>2</sub>Ta eutectique, la proportion du constituant eutectique, bien qu'elle n'ait pas été déterminée avec précision ici, doit être plus élevée dans cet alliage Cr-9-3.

La limite de solubilité du silicium dans Cr<sub>2</sub>Ta doit d'ailleurs localement être atteinte car lors d'exposition à haute température, la phase Cr<sub>2</sub>Ta(Si) évolue pour conduire à la formation de Cr<sub>2</sub>Ta et Cr<sub>3</sub>Si.

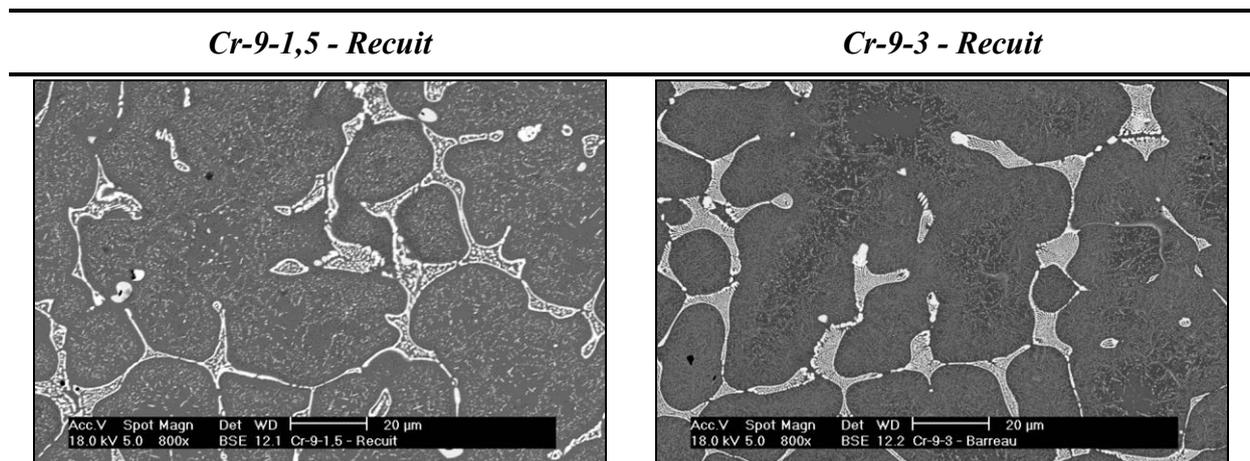


Figure 117: Microstructure des alliages Cr-Ta-Si après 20 heures de recuit à 1300°C

Tableau 27 : Résultats des analyses microsonde des alliages Cr-Ta-Si recuits

	wt. %	Cr	Ta	Si
<b>Cr-9-1,5</b>	Matrice de Cr	$93,65 \pm 2,37$	$4,07 \pm 2,21$	$2,28 \pm 0,23$
	Cr <sub>2</sub> Ta primaire	$68,11 \pm 5,44$	$28,55 \pm 5,25$	$3,34 \pm 0,29$
<b>Cr-9-3</b>	Matrice de Cr	$93,47 \pm 1,24$	$3,93 \pm 0,84$	$2,60 \pm 0,43$
	Cr <sub>2</sub> Ta primaire	$65,76 \pm 3,70$	$29,16 \pm 4,44$	$5,08 \pm 2,15$

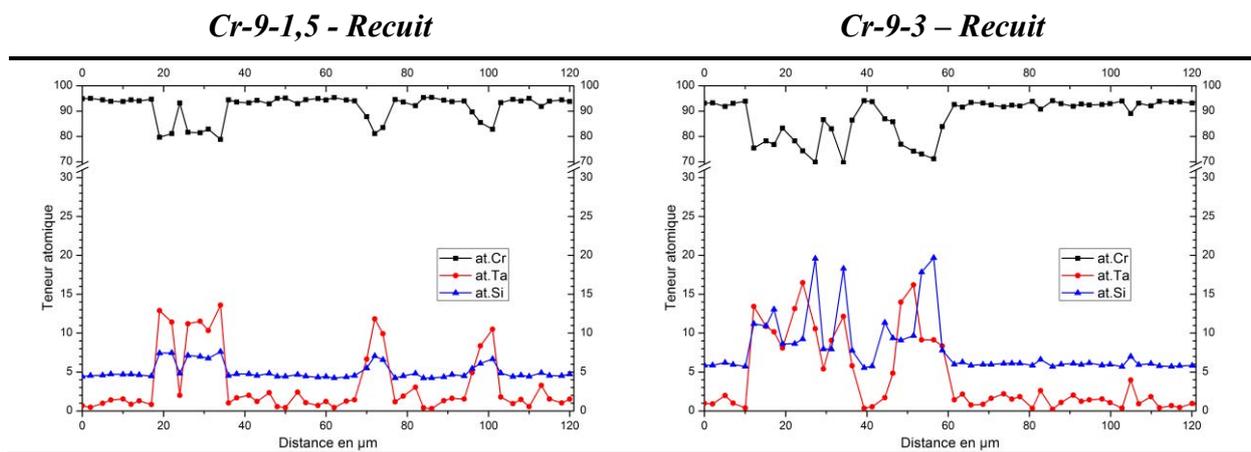


Figure 118 : Profils de concentrations des ternaires Cr-Ta-Si après recuit

## II. Alliages Cr-Ta-Zr et Cr-Ta-Zr-Si

Tout comme le tantale, le zirconium forme également avec le chrome une phase de Laves de type Cr<sub>2</sub>Zr de structure C15. Toutefois sa solubilité dans le chrome est beaucoup plus faible que celle du tantale (Figure 119). Des ajouts de zirconium ont donc été effectués pour tenter d'obtenir le constituant eutectique à l'issue de l'élaboration tout en laissant la possibilité de durcir la matrice par la micro-précipitation secondaire de Cr<sub>2</sub>Ta.

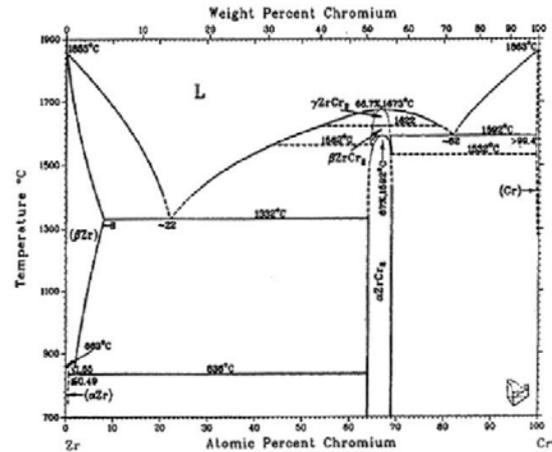


Figure 119 : Diagramme de phases Cr-Zr selon Arias [129]

Le zirconium forme par ailleurs des oxydes très stables qui peuvent éventuellement présenter un intérêt lors de l'exposition à l'air à haute température. Comme élément « actif », il peut contribuer à augmenter l'adhérence des couches d'oxydes de chrome, ce qui pourrait limiter la formation de nitrures de chrome.

Comme précédemment, les alliages ont été élaborés au LCSM à l'aide du four à induction : leurs compositions sont reportées au Tableau 28. Pour limiter les ajouts et la proportion de précipités secondaires, les teneurs en tantale ont été abaissées comparativement à la teneur retenue de 9 wt.%Ta. L'effet de l'addition commune de silicium et de zirconium a été également évalué.

Tableau 28 : Compositions des alliages Cr-Ta-Zr-Si synthétisés

	wt.%Cr	wt.%Ta	wt.%Zr	wt.%Si	at.%Cr	at.%Ta	at.%Zr	at.%Si
<b>Cr-9Ta</b> (référence)	91	9	-	-	97,24	2,76	-	-
<b>Cr-TaZr-1</b>	91	6	3	-	96,36	1,83	1,81	-
<b>Cr-TaZr-2</b>	88	6	3	3	90,73	1,78	1,76	5,73

## II.1 Structure des alliages bruts

Comme dans le cas précédent, les échantillons sont biphasés à l'issue de leur élaboration. La matrice de chrome de l'échantillon Cr-TaZr-1 est bordée par le constituant eutectique (Figure 121). Les grains mesurent environ 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. La présence de silicium dans l'échantillon Cr-TaZr-2 entraîne une augmentation de la proportion du constituant eutectique ; Pour des conditions d'élaboration identiques, les alliages contenant du silicium présentent une microstructure nettement plus fine.

Les teneurs en Zr au sein de la matrice de chrome, déterminées par microsonde électronique, sont inférieures à la limite de détection (<0,2 wt.%). Ce résultat est en bon accord avec le diagramme de phases Cr-Zr (Figure 119).

Le zirconium est presque intégralement concentré dans la phase de Laves  $\text{Cr}_2\text{X}$ . Les observations en électrons rétrodiffusés ne montrent aucun contraste de phase au sein de cette dernière. Le zirconium doit donc se substituer au tantale dans la structure C15 commune à  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  et  $\text{Cr}_2\text{Zr}$ , conformément aux observations d'Ohta sur des ternaires Cr-Ta-Zr [130] (Figure 120).

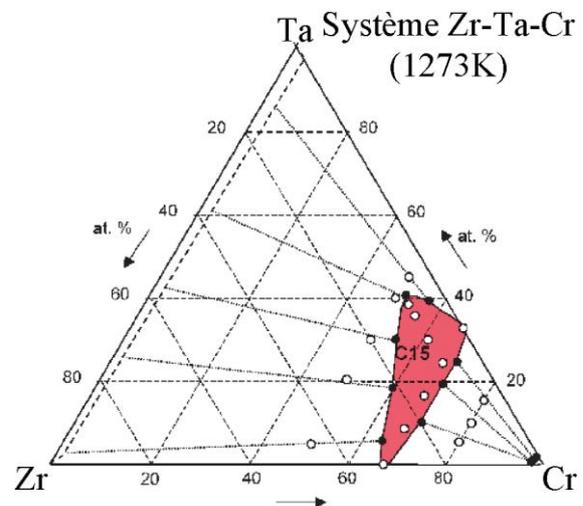


Figure 120 : Coupe isotherme à 1000°C du diagramme de phases ternaire Zr-Ta-Cr d'après [130]

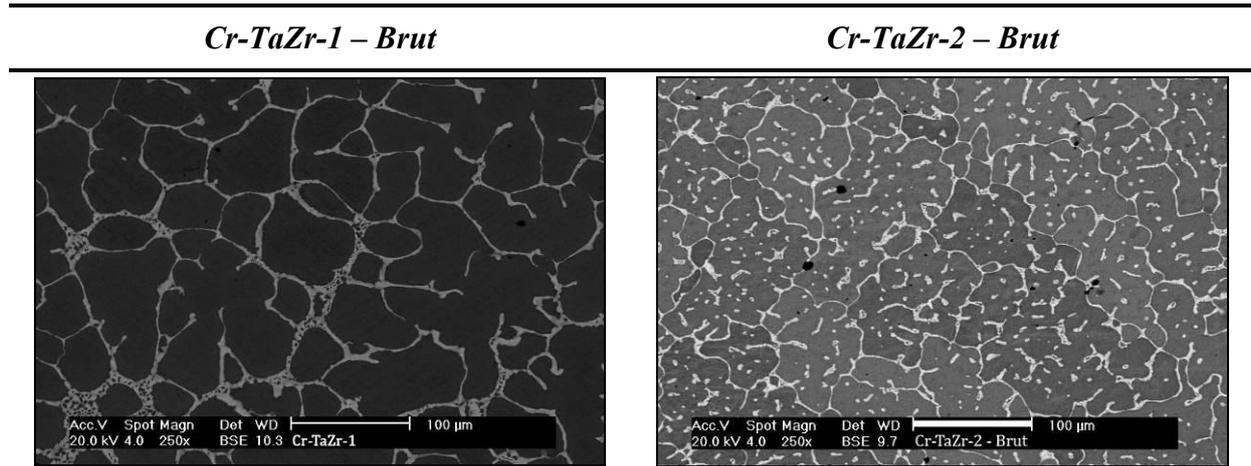


Figure 121 : Observations électroniques des échantillons Cr-TaZr-1 et -2 après élaboration

## II.2 Microstructure des alliages à l'issue d'un recuit à haute température

Les échantillons Cr-TaZr-1 et Cr-TaZr-2 ont été recuits sous atmosphère protectrice (argon) durant 20 heures à 1300°C. Les micrographies et les profils de concentration réalisés sur ces deux échantillons sont respectivement présentés en Figure 122 et en Figure 123.

Après recuit, une précipitation secondaire peu importante est observée sur l'échantillon exempt de silicium, qui n'apparaît quasiment pas dans le cas de la composition contenant du silicium (Cr-TaZr-2). Les éléments Zr et Si tendent donc à diminuer de manière drastique la proportion de Ta dans la solution solide dès l'élaboration.

Dans le cas de l'alliage Cr-TaZr-1, une seule composition de phase de Laves est présente après traitement thermique, comme le montre le profil de concentrations présenté Figure 123. Les teneurs en Ta et Zr y sont pratiquement identiques. Pour l'alliage Cr-TaZr-2 en revanche, deux phases sont présentes aux joints de grains : l'une est riche en Zr tandis que l'autre contient majoritairement Ta et Si.

Comme pour les alliages ternaires Cr-Ta-Si, les teneurs en silicium détectées dans la matrice de chrome sont quasiment constantes (~2,8 wt.%)

Tableau 29 : Compositions des différentes phases des alliages Cr-Ta-Zr-Si étudiés

	wt. %	Cr	Ta	Zr	Si
<b>Cr-TaZr-1</b>	Matrice de Cr	97,20 ± 0,27	2,80 ± 0,27	< seuil	-
	Cr <sub>2</sub> X	47,04 ± 0,58	31,31 ± 1,03	21,65 ± 1,12	-
<b>Cr-TaZr-2</b>	Matrice de Cr	95,97 ± 0,16	1,24 ± 0,15	< seuil	2,79 ± 0,06
	Cr <sub>2</sub> X	41,77 ± 4,71	36,47 ± 3,13	16,45 ± 4,68	5,31 ± 0,36

**Cr-TaZr-1 – Recuit**

**Cr-TaZr-2 – Recuit**

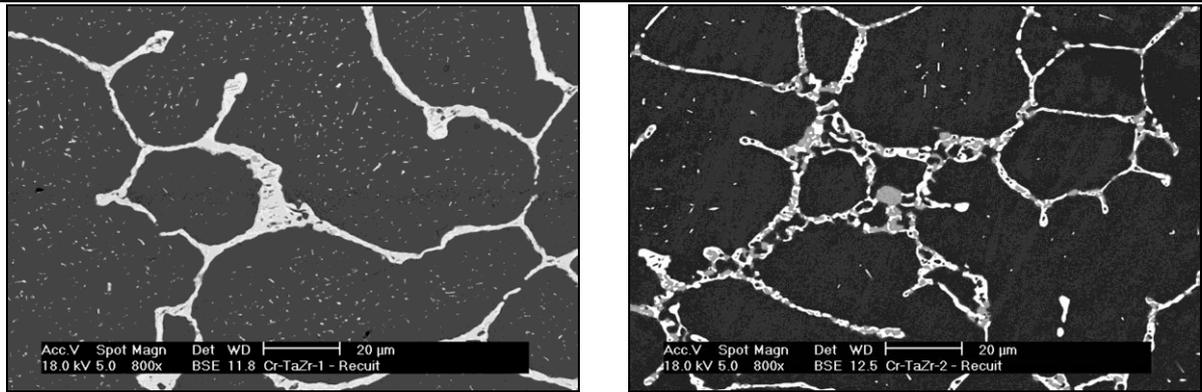


Figure 122 : Micrographies électroniques des alliages Cr-Ta-Zr-(Si) après traitement thermique

**Cr-TaZr-1 – Recuit**

**Cr-TaZr-2 – Recuit**

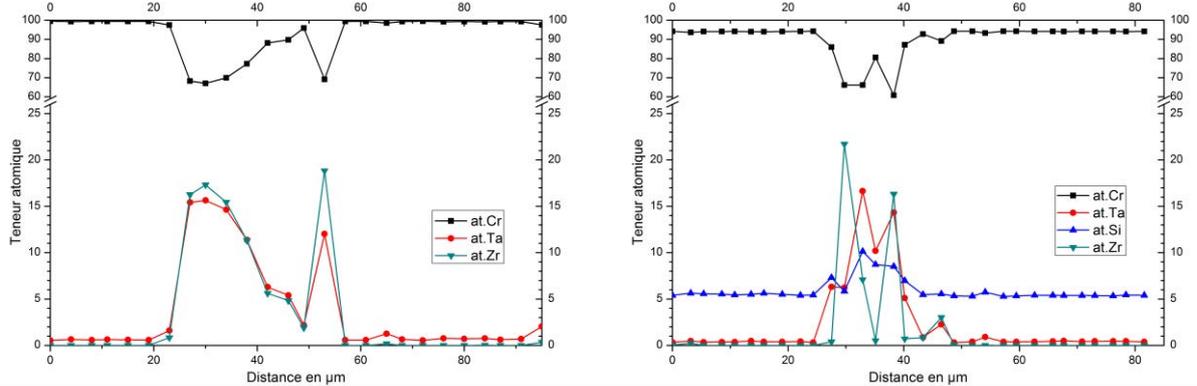


Figure 123 : Profils de concentrations obtenus à la microsonde de Castaing des alliages Cr-Ta-Zr-(Si) après recuit de 20 heures à 1300°C

Compte tenu du comportement en oxydation qui est présenté plus loin (Chapitre 6.I.1.2), la voie de l'ajout de zirconium n'a pas été explorée plus avant.

### III. Alliages renforcés par Mo ou W

La préparation des échantillons Cr-Ta-Si (enrobage, découpe) révèle parfois un manque de ductilité à température ambiante. Les alliages Cr-WMo, (chapitre IV) élaborés au LCSM n'ont jamais montré ce comportement d'où l'idée d'allier les alliages Cr-Ta avec du molybdène ou du tungstène. De plus ces éléments peuvent avantageusement renforcer la matrice de chrome à haute température.

Les compositions élaborées sont reportées Tableau 30 ci-dessous.

L'ajout de La et Ce à ces alliages a été par ailleurs envisagé afin d'étudier l'effet potentiel de ces éléments sur la tenue en oxydation et notamment sur l'adhérence des couches d'oxydes protectrices. L'ajout de nickel à hauteur de 4 wt.% a également été étudié (nuance « CrTa5 ») pour mesurer son effet sur la ductilité de l'alliage et sa capacité à résister à la nitruration. Enfin, le titane a été ajouté en vue de capter les impuretés lors des élaborations et ainsi tenter de limiter la proportion de phases potentiellement fragiles.

Tableau 30 : Compositions massiques « CrTa » étudiées

Dénomination	Cr	Ta	Si	Mo	W	Ti	Ni	Ce	La
<b>CrTa1</b>	Base	9,0	1,5	7,5	-	0,4	-	-	-
<b>CrTa2</b>	Base	9,0	1,5	5,0	-	0,4	-	0,2	0,2
<b>CrTa3</b>	Base	7,5	1,0	5,0	-	0,4	-	0,2	0,2
<b>CrTa4</b>	Base	8,4	1,4	-	13,4	0,4	-	-	-
<b>CrTa5</b>	Base	9,0	1,5	7,5	-	0,4	4,0	-	-
<b>CrTa6</b>	Base	8,0	-	9,0	-	1,0	-	-	-

### III.1 Alliages bruts d'élaboration

Les différentes nuances ont été élaborées soit au LCSM par fusion inductive, soit lors d'une campagne de fusion à l'arc électrique réalisée par l'ONERA.

#### III.1.1 Additions de Mo, W et Ni à une base Cr-9wt.%Ta-1,5wt.%Si

Comme dans le cas des alliages ternaires Cr-Ta-Si, à l'issue de leur élaboration la microstructure des alliages contenant Si et Mo ou W (CrTa1 et CrTa4) est caractérisée par la présence d'une matrice de chrome entourée d'un constituant eutectique Cr-Cr<sub>2</sub>Ta, (Figure 124).

Les compositions de ces phases ont été déterminées à la microsonde et leurs valeurs moyennes sont reportées au Tableau 31.

Les compositions en Ta mesurées au cœur de la solution solide de chrome dans les deux échantillons étudiés ne sont pas très différentes. La teneur en Ta semble un peu plus élevée (de l'ordre de 1%) dans le cas de l'échantillon contenant W. Le silicium et le titane sont préférentiellement localisés dans la phase Cr<sub>2</sub>Ta alors que le tungstène y est présent en quantité plus faible que dans la matrice de chrome.

Des profils de concentration à travers les différentes phases des alliages confirment ces résultats (voir Figure 125). Pour l'alliage CrTa1 :

- Silicium, molybdène et titane contribuent à augmenter la fraction du constituant eutectique. Le molybdène est présent en quantité sensiblement équivalente dans toutes les phases en présence (matrice de chrome et phase de Laves) tandis que le silicium se répartit de manière « préférentielle » au sein des phases de Laves.
- Un gradient de concentration en tantale est observé du cœur de la solution solide  $\alpha$  vers le constituant eutectique.

Pour l'alliage CrTa4 (Figure 125):

- Le silicium se partage entre la solution solide et les précipités de phase de Laves, en se concentrant toutefois dans ces derniers où sa teneur peut atteindre 10% atomique.
- La teneur en tungstène est moins élevée dans la phase intermétallique Cr<sub>2</sub>Ta que dans la solution solide de chrome.
- Une hausse de la teneur moyenne en tantale est observée à proximité du constituant eutectique.

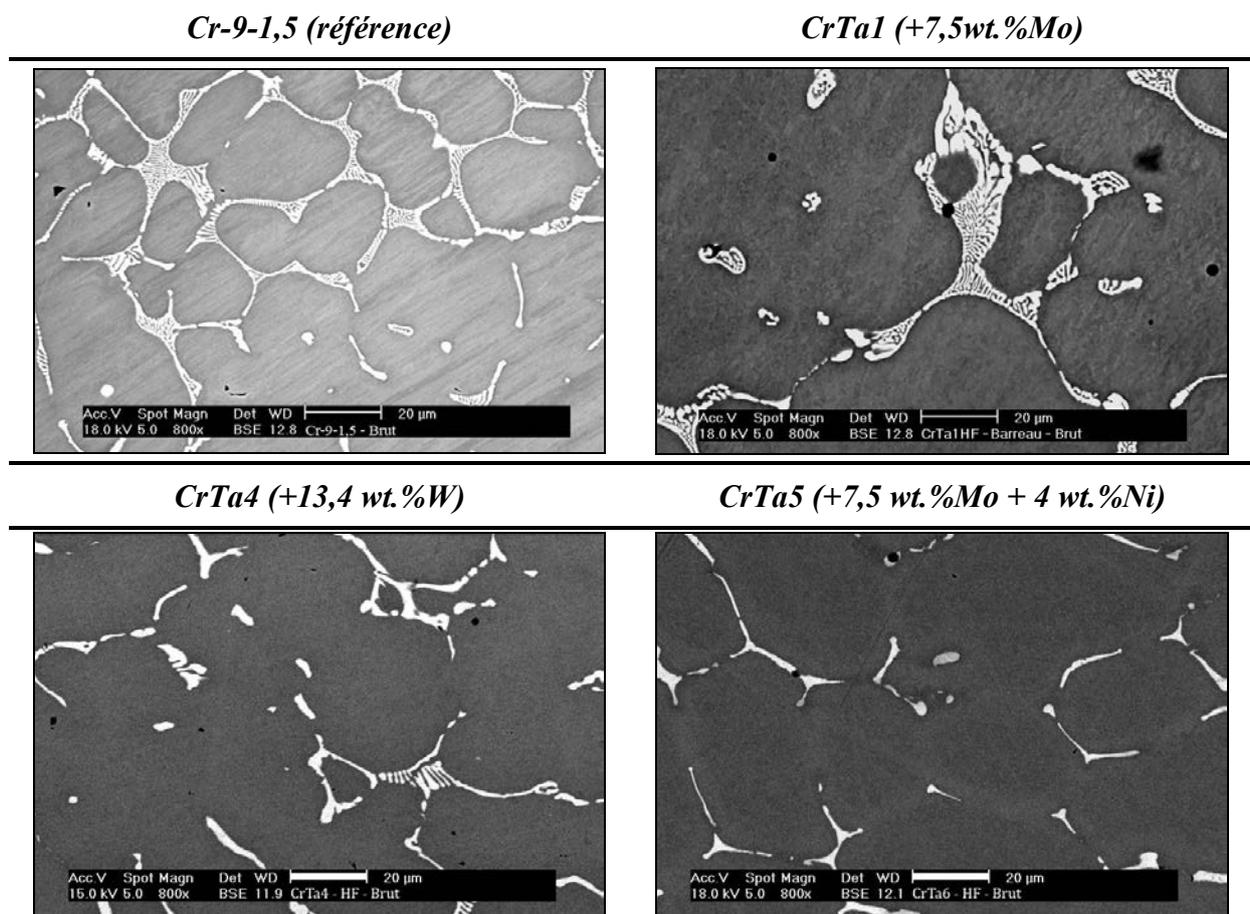


Figure 124 : Impact de divers éléments sur la microstructure d'alliages Cr-9Ta-1,5Si

Tableau 31 : Compositions massiques moyennes des phases des échantillons CrTa1 et 4

	Phase	Ta	Si	Mo	W	Ti
<b>CrTa1</b>	α Cr	5,77 ± 0,26	1,18 ± 0,09	6,83 ± 0,31	-	0,25 ± 0,03
	Constituant eutectique	28,00 ± 0,27	2,71 ± 0,09	6,27 ± 0,34	-	0,37 ± 0,003
<b>CrTa4**</b>	α Cr	6,67 ± 0,36	1,09 ± 0,04	-	16,23 ± 1,00	0,32 ± 0,03
	Constituant eutectique	30,71 ± 1,94	2,36 ± 0,07	-	2,67 ± 0,31	0,16 ± 0,06

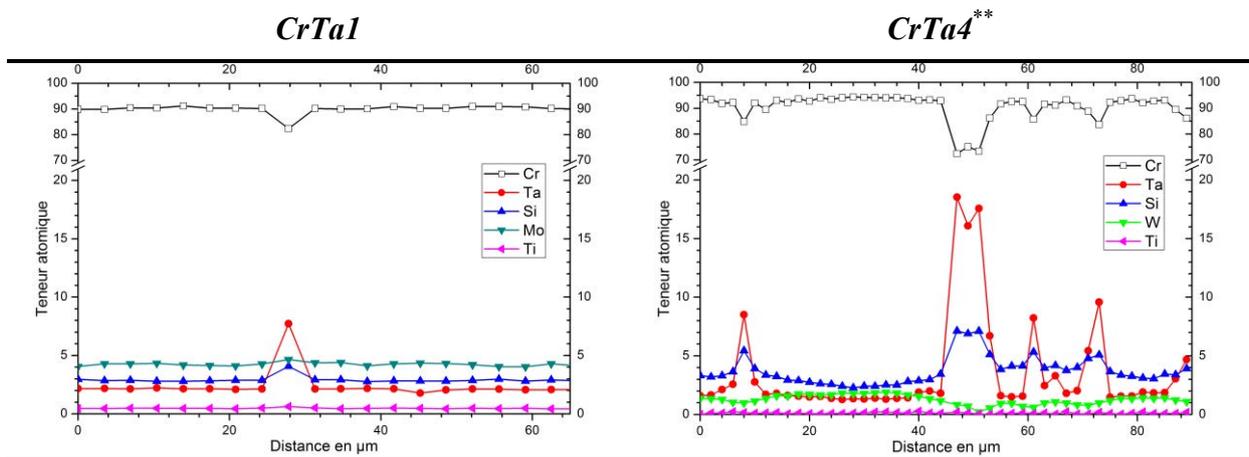


Figure 125 : Profils microsonde des alliages CrTa1 et CrTa4 à l'issue de leur synthèse

En ce qui concerne l'ajout de nickel (alliage CrTa5), cet élément ségrège préférentiellement dans la phase de Laves Cr<sub>2</sub>Ta, à hauteur de 11 at.%. Une phase de composition approximative Ni<sub>35</sub>Cr<sub>30</sub>Ta<sub>10</sub>Si<sub>18</sub>Ti<sub>7</sub> a également été identifiée par analyse EDS.

Afin de s'assurer de l'absence de phases fusibles liées à la présence du nickel, des analyses thermiques différentielles ont été réalisées jusqu'à 1510°C, limite de l'appareil. Aucun signal thermique n'apparaît dans le domaine de température exploré, que ce soit durant la montée ou la descente en température. Comme pour l'alliage CrTa1 sans nickel, la température de solidus de CrTa5 est supérieure à 1500°C, soit au minimum supérieure de 150°C à celle des alliages BCo69 ou TaTiC4 [1].

\*\* Cet échantillon présente une teneur en W très faible. Il semble que cet élément, particulièrement réfractaire, n'ait pas été correctement intégré à l'alliage.

### III.1.2 Modifications des teneurs en Mo et Si

La Figure 126 montre les micrographies des alliages à l'issue de leur élaboration par fusion inductive.

Les échantillons de composition CrTa3 qui, comparativement aux alliages CrTa1 contiennent moins de Ta et de Si, présentent une plus faible proportion du constituant eutectique Cr-Cr<sub>2</sub>Ta à l'issue de la synthèse. La répartition du silicium suit celle du tantale tandis que le molybdène est uniformément distribué.

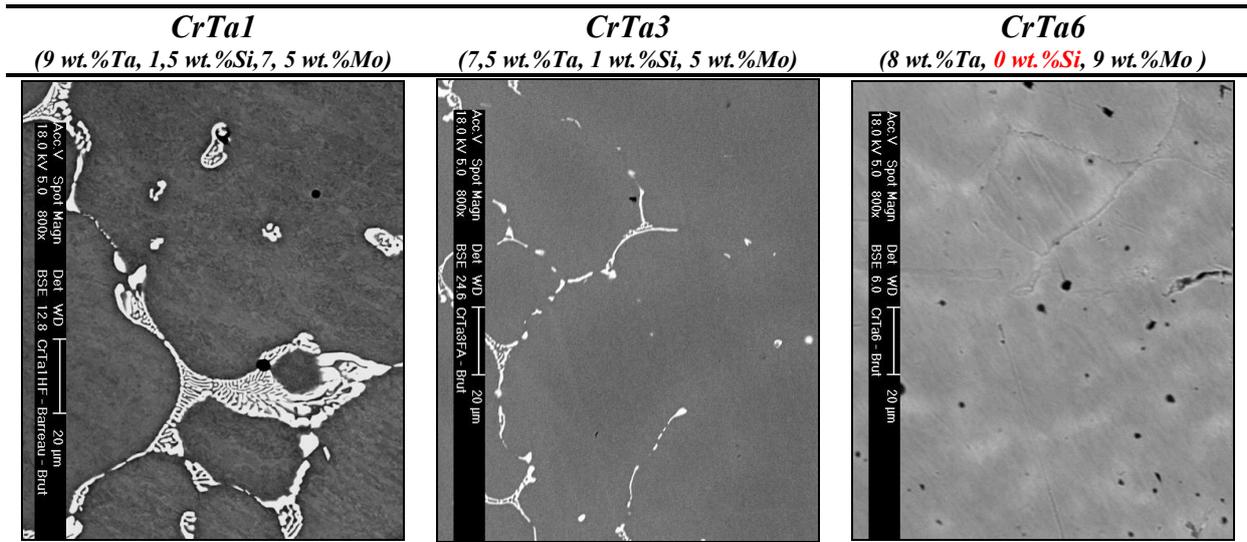


Figure 126 : Microstructures d'alliages Cr-Ta à diverses teneurs en Mo/W et Si à l'issue de leur élaboration

Les alliages dépourvus de silicium (composition CrTa6) et qui sont plus pauvres en Ta que les compositions CrTa1 et CrTa4, tendent à être totalement monophasés à l'issue de leur élaboration. Ce résultat démontre une nouvelle fois que la limite de solubilité du tantale dans le chrome est fortement réduite en présence de silicium.

### III.2 Effet d'un traitement de revenu à 1300°C

L'effet d'un traitement de revenu de 20 heures à 1300°C a été suivi sur deux alliages contenant respectivement du molybdène (CrTa1) et du tungstène (CrTa4). Les vitesses de chauffe et de refroidissement étaient respectivement de 10 et 5°C×min<sup>-1</sup> et la durée du palier isotherme de 20 heures.

### III.2.1 Evolution structurale des alliages

Consécutivement au traitement de revenu, les microstructures ont été caractérisées en microscopie électronique à balayage. Les micrographies correspondantes sont présentées Figure 127.

L'échantillon contenant du molybdène présente une fine précipitation au cœur de la solution solide. La taille des précipités ne dépasse pas le micromètre et leur orientation est plus isotrope que dans l'alliage contenant du tungstène.

L'échantillon substitué au tungstène présente une fine précipitation secondaire en aiguilles au cœur de la solution solide de chrome qui, à l'état brut de coulée, est par ailleurs exempte de précipités. La coalescence des précipités initialement présents à l'issue de l'élaboration est également observée.

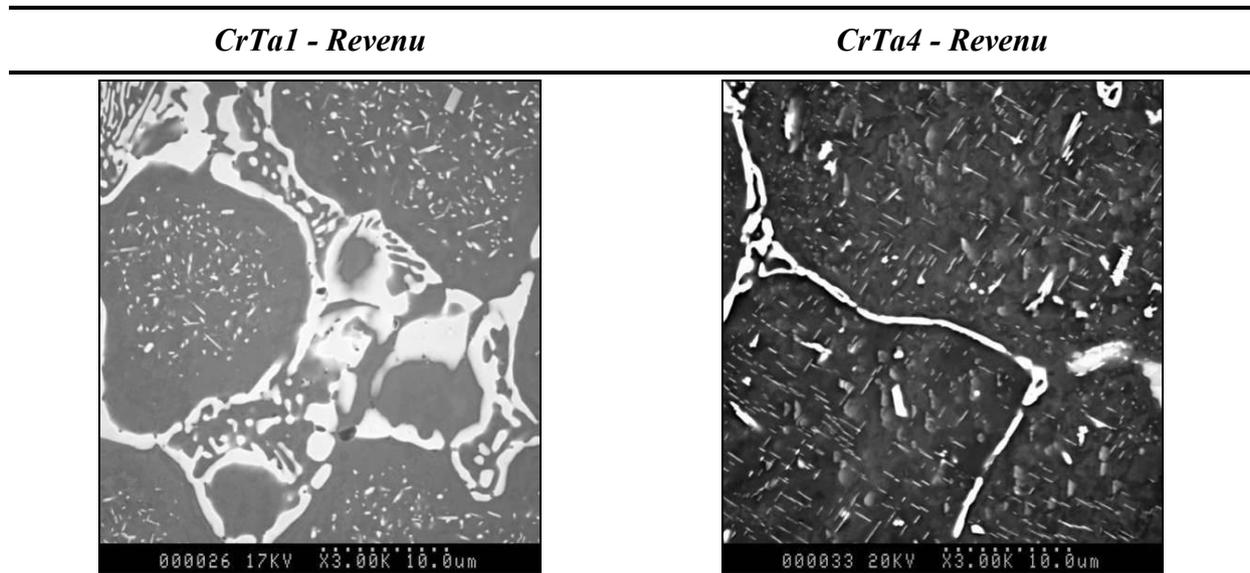


Figure 127 : Observation électronique après revenu des échantillons Cr-Ta-Si substitués au molybdène ou au tungstène

Un profil de concentration réalisé à la microsonde (Figure 128) montre que le traitement n'affecte pas de manière significative les teneurs en Si et en Mo. Seul le profil de composition en Ta est plus erratique du fait de la précipitation secondaire de la phase de Laves.

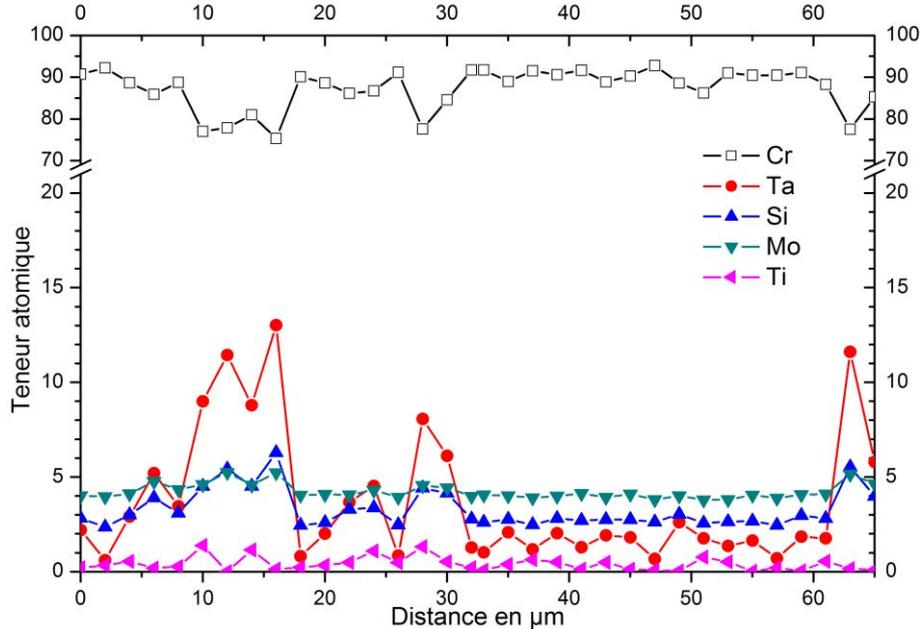


Figure 128 : Profil de concentration de l'échantillon CrTa1 revenu 20 heures à 1300°C

### III.2.2 Evolution cristallographique des alliages CrTa1 et CrTa4

Les deux alliages ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes correspondants aux états brut et après revenu sont présentés Figure 129 et Figure 130 pour CrTa1 et CrTa4 respectivement.

Dans les deux cas, à côté de la solution solide de chrome, on détecte la présence de phases de Laves type  $Cr_2Ta$ . Dans l'alliage contenant du molybdène, cette phase est de structure  $C14$  (Hexagonale  $P 6_3/m m c$ ) à l'état brut comme après revenu. Ce résultat est en apparente contradiction avec le diagramme de phases [48] qui indique que cette variété n'est stable qu'au delà de 1660°C. En deçà de cette température, elle devrait en effet adopter une structure de type  $C15$  (Cubique faces centrées  $F d 3 m$ ). L'analyse Rietveld (Annexe 3) montre par ailleurs que la quantité de la phase « haute température » augmente après recuit et passe d'environ 10 à 17% massique après 20 heures d'exposition à 1300°C. Les paramètres de maille de la solution solide et de la phase  $Cr_2Ta$  évoluent consécutivement à la remise en équilibre de la solution solide de Cr sursaturée (Tableau 32).

Dans le cas des échantillons CrTa4 contenant du tungstène, après solidification la phase  $Cr_2Ta$  est du type « haute température », comme pour l'alliage précédent. A l'inverse de cet alliage, le traitement de revenu a pour effet d'entraîner une précipitation secondaire de phase  $C15$  « basse température », la proportion de phase  $C14$  restant approximativement constante. La phase  $C14$  primaire ne semble donc pas affectée par le recuit et on peut supposer que le tungstène favoriserait la germination de la phase  $C15$ , contrairement au molybdène.

Du fait d'une qualité de clichés insuffisante et surtout d'un taux de substitution élevé au sein des phases de Laves qui n'ont donc pu être correctement décrites, l'analyse Rietveld n'a pas permis d'évaluer les teneurs respectives de ces deux variétés

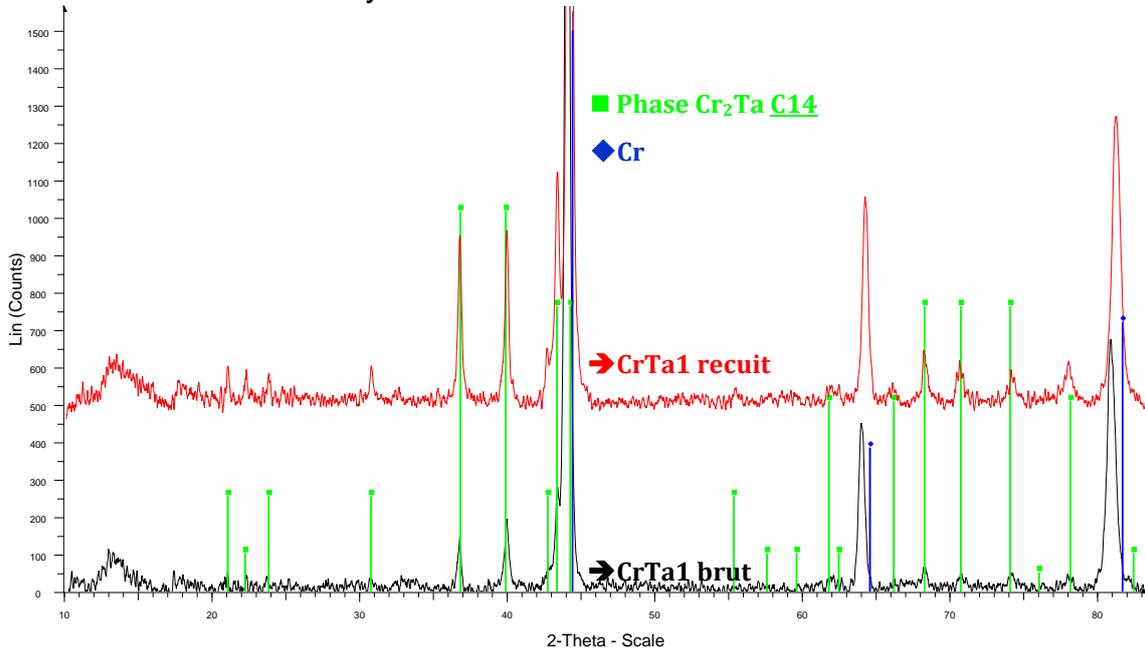


Figure 129. Diffractionnogrammes de l'alliage CrTa1 montrant l'influence des traitements thermiques sur les phases cristallographiques des renforts.  
 Brady M brut et recuit 24h à 1300 °C

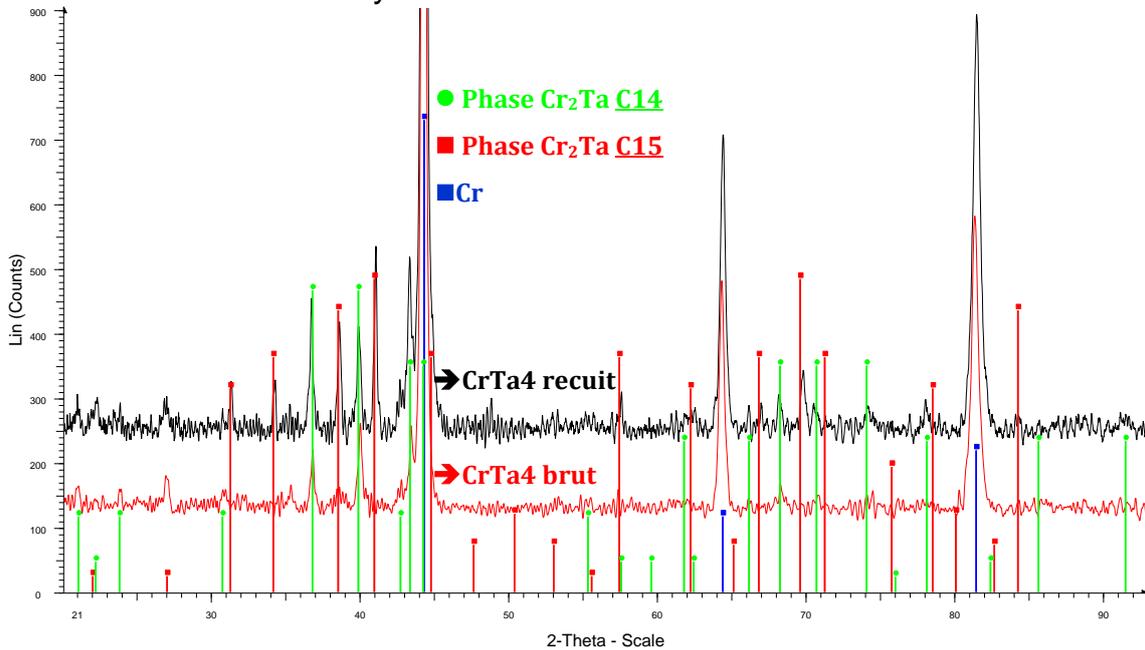


Figure 130. Diffractionnogrammes de l'alliage CrTa4 montrant l'influence des traitements thermiques sur les phases cristallographiques des renforts.  
 Brady W brut et recuit 24h à 1300 °C

Tableau 32 : Résultats de l'affinement structural : taux de phase et paramètres cristallins des phases SS de chrome pour l'alliage CrTa1

<i>CrTa1</i>	<i>a Cr</i> (Å)	<i>a Cr<sub>2</sub>Ta</i> (Å)	<i>c Cr<sub>2</sub>Ta</i> (Å)	% <i>massique en Cr<sub>2</sub>Ta</i>
<b>Brut</b>	2,9081	4,8964	7,9959	10,3
<b>Recuit 24 h</b>	2,8981	4,8922	8,0053	17,2

### III.2.3 Etude du vieillissement à haute température d'alliages CrTa1 et CrTa3

Les résultats précédents ayant montré que les microstructures évoluaient rapidement à l'issue du traitement thermique de 20 heures, il est apparu nécessaire de suivre cette évolution sur des durées plus importantes. Les caractéristiques mécaniques des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta devant être assurées par la dispersion de la phase de Laves au cœur de la matrice de chrome, il importait en effet de s'assurer de la stabilité de la structure correspondante avec le temps. Les compositions choisies pour mener cette étude sont CrTa1 et CrTa3.

#### III.2.3.a Procédure

En vue de caractériser l'évolution des différents taux de phases, des échantillons obtenus par fusion à l'arc électrique ont été recuits sous atmosphère protectrice d'argon pendant 10, 25, 100 et 250 heures à 1300°C. La vitesse de chauffe a été fixée à 10°C×min<sup>-1</sup> et celle de refroidissement jusqu'à l'ambiante à 5°C×min<sup>-1</sup>. Ces échantillons ont ensuite été observés au microscope électronique à balayage puis des diffractogrammes sur poudres ont été enregistrés. L'analyse Rietveld a été appliquée en vue de suivre l'évolution des proportions volumiques de précipités de même que la cinétique de transformation de la phase durcissante Cr<sub>2</sub>Ta de structure hexagonale (C14) à haute température en cubique (C15) au dessous de 1660°C.

#### III.2.3.b Aspects microstructuraux

La microstructure des échantillons à l'issue des traitements à 1300°C est présentée à la Figure 131. La précipitation de la phase de Laves est observée au cœur de la solution solide dès les premières étapes de traitement (10 heures).

Pour CrTa1, le nombre de précipité secondaire est élevé pour les temps courts et décroît avec la durée de traitement. On observe par ailleurs la croissance de la phase Cr<sub>2</sub>Ta primaire, ainsi qu'une augmentation de l'épaisseur de la zone sombre avoisinante, dépourvue de précipités secondaires. Ces observations traduisent la diffusion du tantale à travers la matrice de chrome, qui mène progressivement à la coalescence des précipités.

Pour CrTa3, dès 25 heures, la taille des précipités secondaires semble plus élevée que pour l'alliage précédent. Leur nombre est beaucoup moins important et il reste des plages de solution solide vierges de précipités secondaires. Les joints de grains sont dans ce cas soulignés par un fin liseré de phase de Laves. Comme avec la composition CrTa1, la taille moyenne des précipités augmente légèrement avec la durée du revenu.

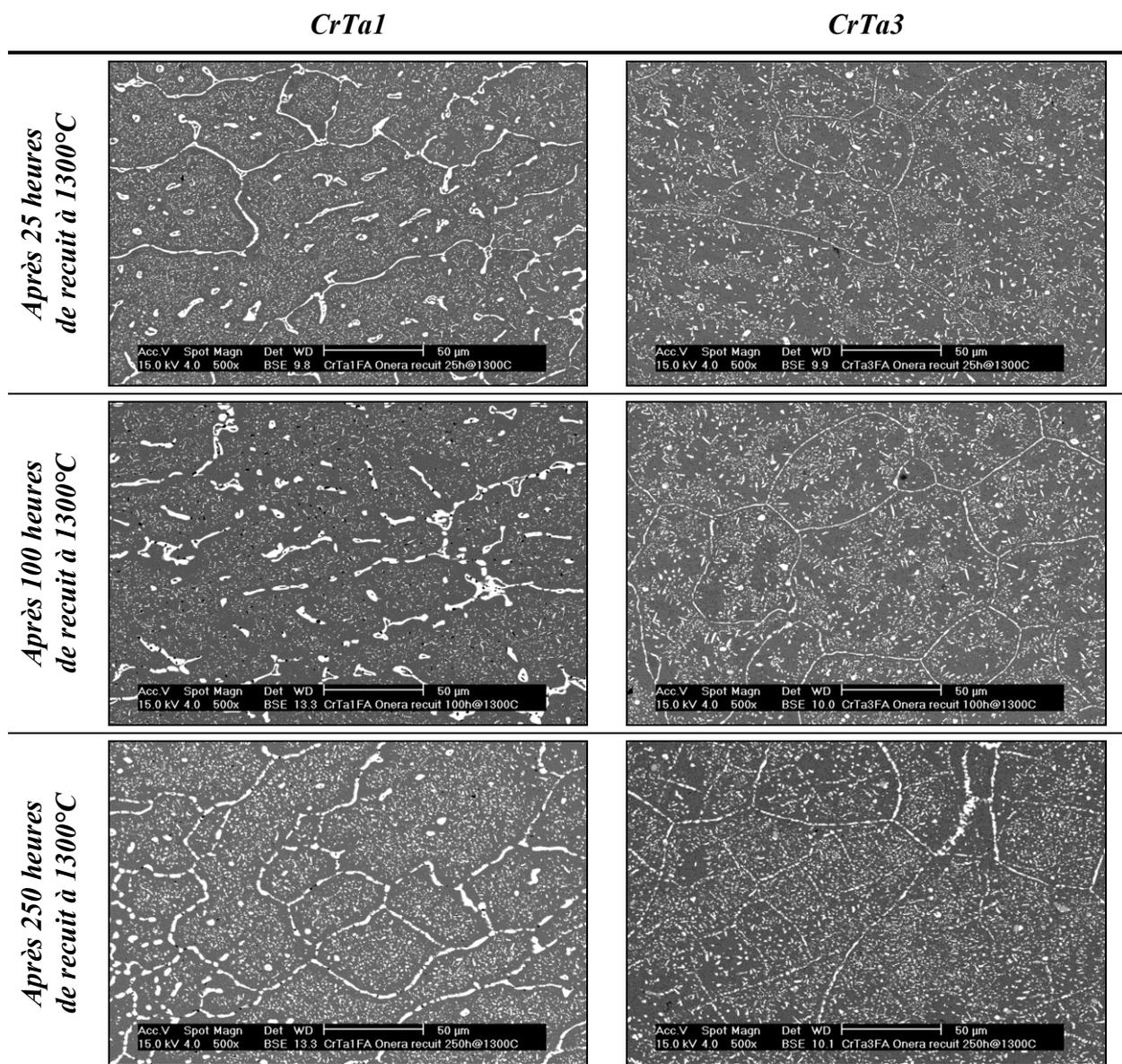


Figure 131 : Images de microscopie électronique à balayage montrant les évolutions microstructurales des alliages CrTa1 et CrTa3 après recuits de 25, 100 et 250 heures à 1300°C

### III.2.3.c Quantification des phases présentes par diffraction des rayons X

Afin d'estimer la proportion de la phase Cr<sub>2</sub>Ta présente dans les alliages, des mesures par diffraction de poudres ont été réalisées sur les alliages pour les différents temps de recuits à 1300°C. Les diffractogrammes de rayons X pour les alliages CrTa1 et CrTa3 sont présentés respectivement aux Figure 132 et Figure 133.

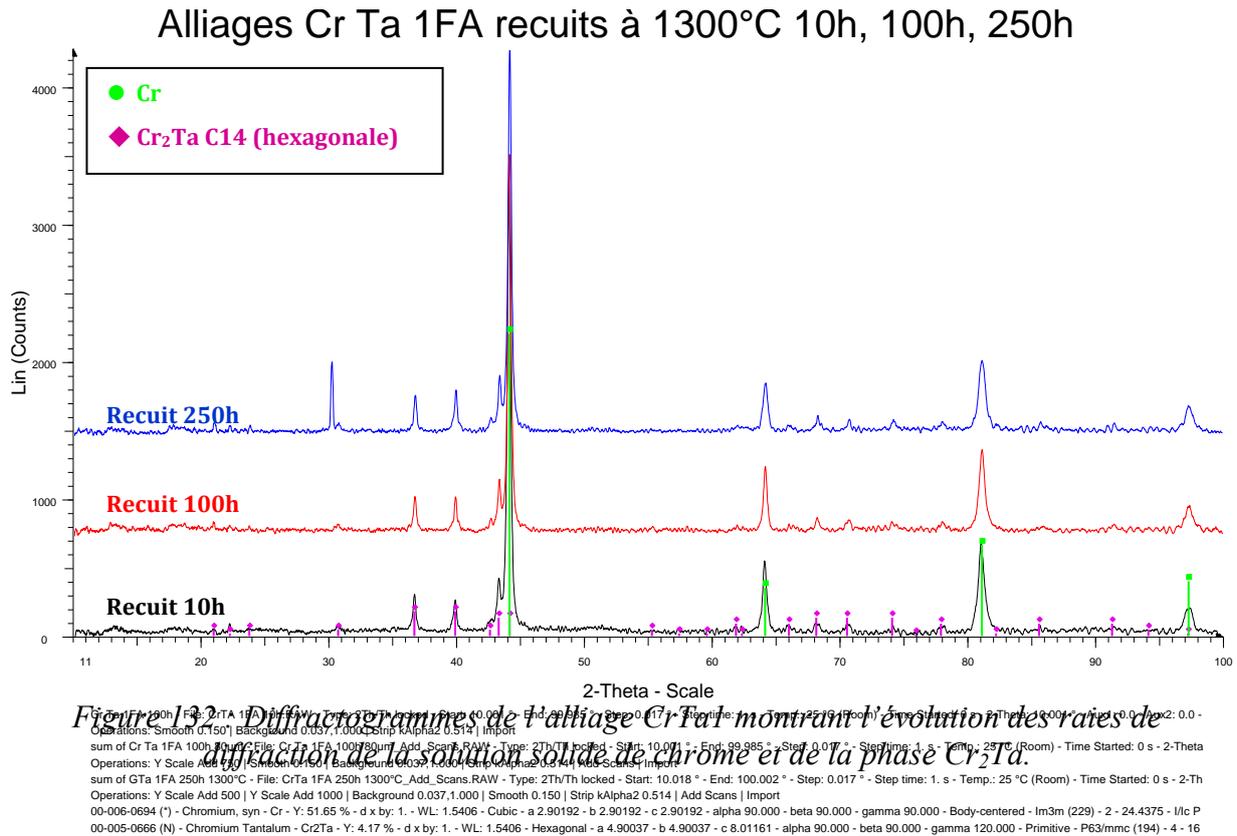
Pour les deux nuances, la solution solide de chrome et la phase Cr<sub>2</sub>Ta haute température (C14) sont les seules phases identifiées. La phase C15, stable en dessous de 1660pC, n'a jamais été observée même après 250 heures de traitement à 1300°C. Ce point est en accord avec les observations précédentes (voir partie III.2.2 du présent chapitre) : la présence de la phase C15 semble donc bien liée à celle du tungstène dans les alliages et surtout la phase C14 semble stabilisée dans les alliages étudiés.

Les diffractogrammes enregistrés aux différentes durées de recuit confirment que la proportion de phase Cr<sub>2</sub>Ta augmente en passant de l'état brut d'élaboration à l'état recuit 10 heures. Au-delà de cette durée, la proportion massique de cette phase demeure quasi-constante quel que soit le temps de traitement. L'analyse Rietveld (Tableau 33) permet de quantifier cette observation en montrant que la proportion de phase Cr<sub>2</sub>Ta passe de 7 à 12 % en masse entre l'échantillon CrTa1 brut et ce même échantillon recuit 10 heures. Par la suite, seule une faible augmentation est observée (14 % pour 250 heures de recuit à 1300°C). La proportion de la précipitation secondaire de Cr<sub>2</sub>Ta maximale à 1300°C est donc voisine de 7 % en masse. Un calcul rapide de la proportion attendue au regard du diagramme de phase binaire par la méthode des bras de leviers donne 11,4 wt.%Cr<sub>2</sub>Ta. La différence entre les valeurs des analyses Rietveld et celles attendues au regard du diagramme de phase binaire peut s'expliquer par l'effet des éléments Si et Mo qui sont incorporés à Cr<sub>2</sub>Ta et donc en augmentent la proportion, ainsi qu'à l'imprécision des mesures effectuées à partir des diffractogrammes. Les paramètres de mailles des différentes phases restent par ailleurs quasiment inchangés lorsque la durée des traitements de revenu augmente.

Tableau 33 : Résultats des analyses Rietveld pratiquées sur un alliage CrTa1 après différents temps de traitement thermique à 1300°C

CrTa1	Volume de la maille de Cr en Å <sup>3</sup>	R <sub>Bragg</sub>	Volume de la maille de Cr <sub>2</sub> Ta en Å <sup>3</sup>	R <sub>Bragg</sub>	Teneur en Cr <sub>2</sub> Ta en wt. %
<b>Brut</b>	24,65 (1)	6,27	165,750	23,8	7,4 (1)
<b>Recuit 10 h</b>	24,43 (1)	2,18	166,58 (2)	26,5	11,4 (1)
<b>Recuit 100 h</b>	24,38 (1)	3,95	165,93 (3)	16,0	12,2 (2)
<b>Recuit 250 h</b>	24,43 (1)	3,85	166,4 (2)	15,8	14,1 (2)

En résumé, des recuits prolongés jusqu'à 250 heures à 1300°C n'affectent que très peu la microstructure de l'alliage CrTa1. La précipitation secondaire est en place dès 10 heures à cette température. Par la suite, une légère coalescence des précipités durcissants est observée mais leur taille reste micrométrique. Il est donc possible d'espérer des propriétés mécaniques à chaud n'évoluant pas trop dans le temps.



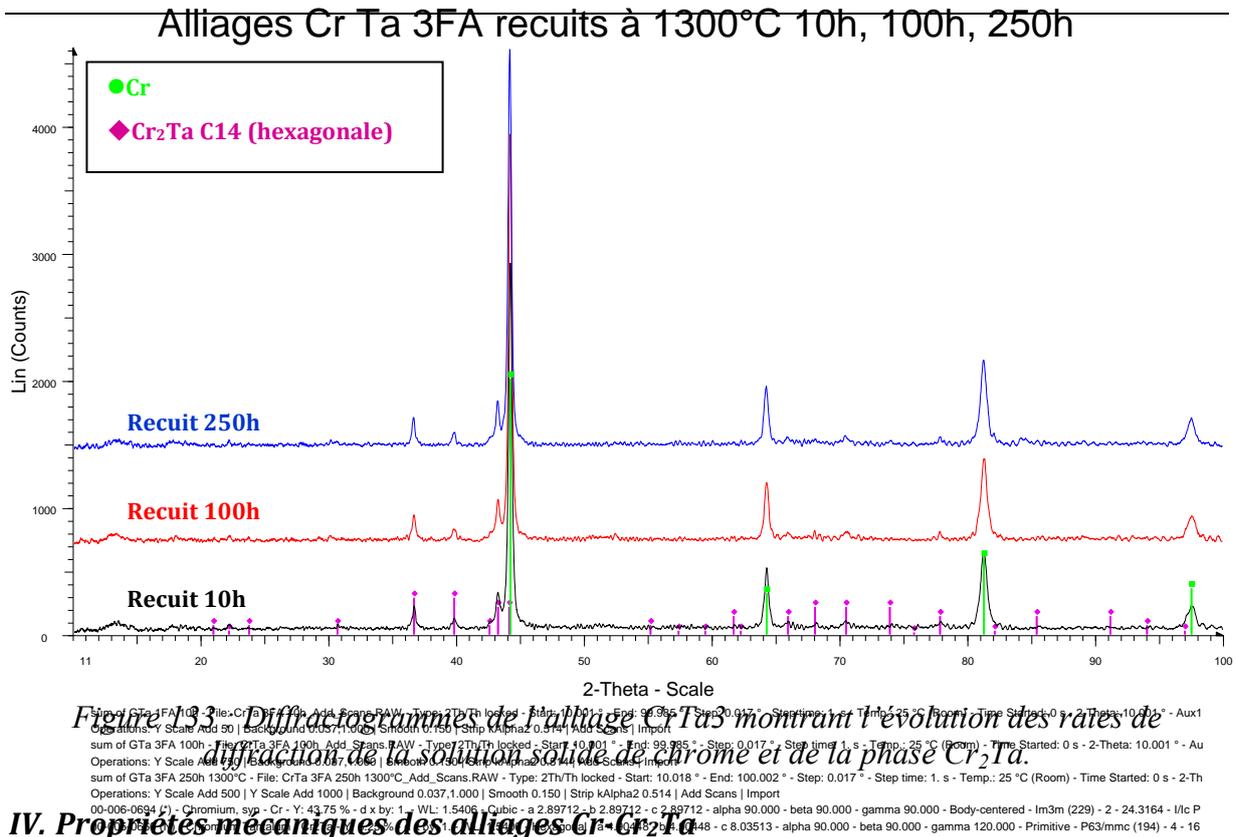


Figure 133: Diffractogrammes de l'alliage CrTa3 montrant l'évolution des raies de diffraction de la solution solide de chrome et de la phase Cr<sub>2</sub>Ta.

#### IV. Propriétés mécaniques des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta

Une des principales difficultés à laquelle nous avons dû faire face pour pouvoir caractériser les propriétés mécaniques réside dans la taille des échantillons nécessaire. Les moyens d'élaboration du LCSM sont en effet limités au niveau de la taille des échantillons réalisables.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques à température ambiante, les seuls essais envisageables sont des essais de microdureté. Pour les raisons évoquées ci-dessus, il ne nous a en effet pas été possible d'obtenir des échantillons de taille suffisante pour la réalisation d'essais soit de résilience, soit de traction.

A haute température, le principal problème rencontré en fonctionnement, dans le cas d'une assiette de fibrage, se situe dans la déformation de la pièce. Pour estimer les caractéristiques en fluage (méthode trois points), des plaquettes de 30×8×2 mm<sup>3</sup> conviennent et ont pu être obtenues avec le système de tirage mis en place au LCSM.

##### IV.1 Essais de dureté Vickers à température ambiante

La taille des précipités de la phase Cr<sub>2</sub>Ta étant trop faible pour garantir une mesure fiable, seule la microdureté de la matrice de chrome a été évaluée. Les mesures ont été réalisées avec une charge de 100 grammes et avec un temps d'indentation de 10 secondes. Les résultats sont présentés à la Figure 134 avec leur évolution suivant l'état (brut ou recuit) et les teneurs en Ta et en Si nominales des alliages. (Les compositions massiques et atomiques des différents alliages sont récapitulées à la fin de ce document).

Les duretés des alliages bruts sont systématiquement plus élevées d'une cinquantaine de Vickers que celles des alliages recuits.

Au vu des différences entre les alliages Cr-9-1,5 et Cr-9-3, on peut estimer que le silicium aurait tendance à augmenter la dureté de la matrice d'environ 100 Vickers ( $427 HV \pm 38$ ). Toutefois les concentrations en silicium et en tantale y sont assez voisines (Tableau 27). De plus les duretés des binaires Cr-Si étaient peu différentes de celle du chrome pur même si un léger durcissement avait été noté (Chapitre 3.V.1).

Les alliages Cr-Ta-Zr et Cr-Ta-Zr-Si sont moins durs que les alliages précédents. La diminution des teneurs en Ta à cœur de la solution solide et l'absence de Zr peut expliquer cette observation. Le silicium tend à augmenter la dureté de la matrice d'une cinquantaine de Vickers entre les deux alliages bruts.

L'incorporation de 9 wt.%Mo (CrTa6) à un échantillon de composition Cr-9 wt.%Ta se traduit par une augmentation de dureté de plus de 110 HV entre les alliages bruts. Les alliages CrTa1 et CrTa4, qui contiennent soit Mo, soit W, et du silicium sont encore plus durs (environ 550 HV). Les additions de Mo et/ou W produisent donc bien l'effet durcissant attendu. Ils ne semblent par ailleurs pas plus fragiles que les alliages ternaires Cr-Ta-Si.

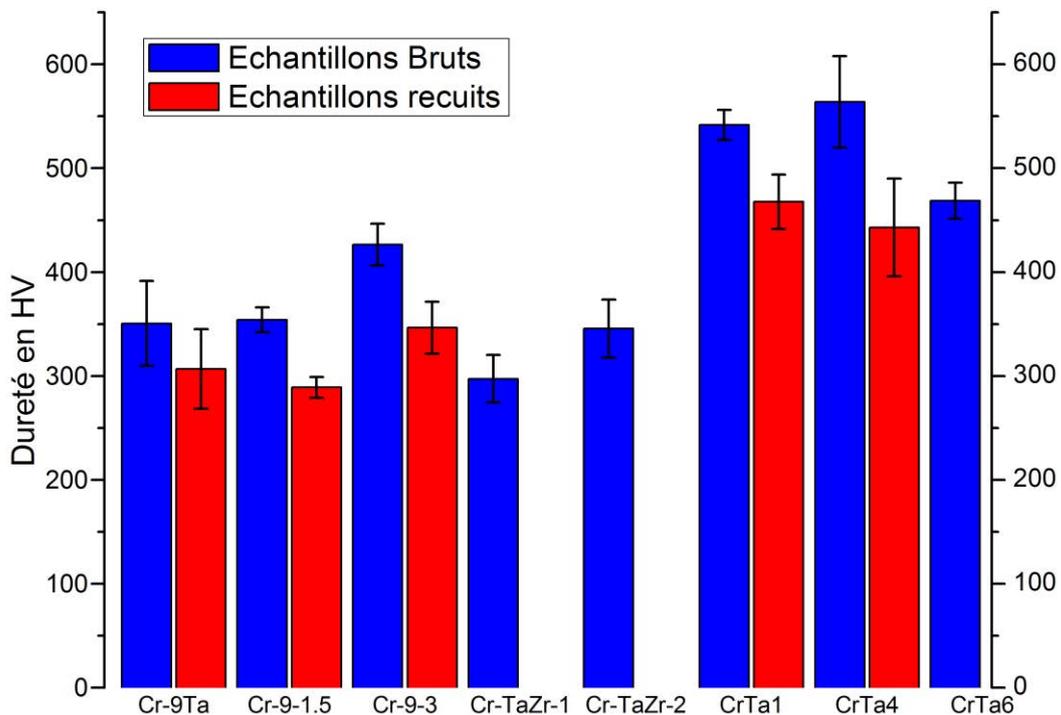


Figure 134 : Mesures de duretés des alliages Cr-Ta-Si bruts et après traitement thermique de 24 heures à 1300°C

L'ensemble de ces mesures montre que le silicium en solution participe de manière importante au durcissement de la matrice de chrome, d'autant plus lorsque de gros atomes sont présents en solution solide.

## **IV.2 Comportement des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta en flexion trois points à haute température**

Les essais mécaniques à haute température ont été effectués au *CRIR*. La force  $F$  exercée sur les différents échantillons placés dans le four correspond à une contrainte de 31 ou 45 *MPa* selon les essais. Les températures sont fixées à 1200 ou 1250°C afin de permettre des comparaisons avec des résultats obtenus précédemment sur des alliages base cobalt ou base nickel étudiés avec ce même dispositif [1, 3, 4].

Lors de l'essai, le déplacement de l'axe vertical (flèche) est relevé en fonction du temps. La vitesse de fluage est exprimée en  $\mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$  et correspond à l'affaissement de la partie centrale de l'éprouvette.

En raison des dimensions requises pour les éprouvettes, seules les compositions Cr-9-3, CrTa1 et CrTa4 ont pu être caractérisées. Les résultats sont présentés ci-après, avec l'influence de la température (1200 ou 1250°C) et celle de la contrainte appliquée (31 ou 45 *MPa*) sur la vitesse d'affaissement.

### *IV.2.1 Influence de l'état métallurgique des alliages*

Au cours des différents essais de fluage trois points réalisés, il est apparu que la qualité intrinsèque des matériaux était un paramètre important. Ainsi, à composition identique, des alliages exempts de défauts majeurs se déforment plus lentement que ceux présentant une importante porosité. Ce constat est illustré à la Figure 135 avec deux alliages de composition identique Cr-9-3, dont l'un présente des défauts (Cr-9-3 I.1), exposés à 1250°C sous une contrainte de 31 *MPa*.

Ces deux échantillons se déforment à  $2,2 \mu\text{m} \times \text{heure}^{-1}$  pour l'un et  $0,4 \mu\text{m} \times \text{heure}^{-1}$  pour l'autre. Il semble, au regard des profils de déformation présentés en Figure 136, que les différences de comportement en fluage observées entre les deux nuances Cr-Ta-Si peuvent en partie être liées à des différences importantes de qualité métallurgique. L'échantillon Cr-9-3 I-1 présente une importante porosité qui semble résulter de l'élaboration avec le dispositif d'aspiration. Cette technique de mise en forme peut en effet, dans certains cas, induire une importante porosité au cœur du cylindre métallique. La faible vitesse de  $0,4 \mu\text{m} \times \text{heure}^{-1}$  doit être associée au bon état métallurgique constaté après l'essai pour l'échantillon Cr-9-3 II-2.

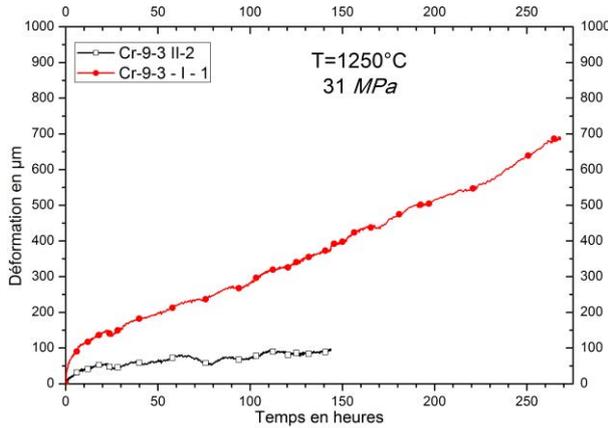


Figure 135 : Influence de l'état métallurgique sur la vitesse de déformation d'alliages Cr-9-3

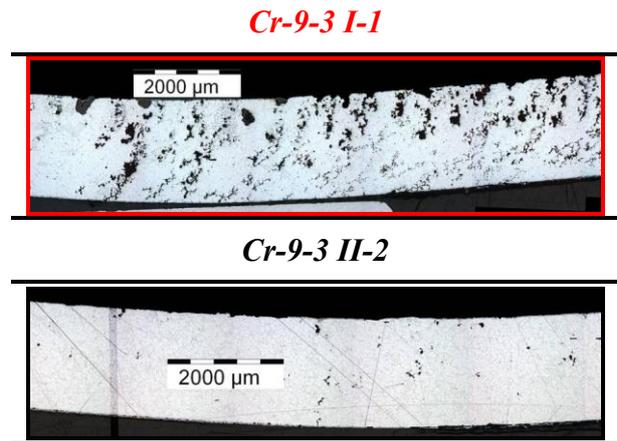


Figure 136 : Mise en évidence de la moins bonne qualité métallurgique de l'échantillon I-1 après essai

#### IV.2.2 Influence de la contrainte appliquée sur la vitesse de déformation des alliages Cr-Ta-Si à 1250°C

L'influence d'une augmentation de la contrainte appliquée sur la vitesse de déformation des alliages a été explorée à 1250°C. La composition retenue est la nuance Cr-9-3.

En raison des faibles vitesses de déformation enregistrées avec l'échantillon II-2 durant les 150 premières heures avec une contrainte de 31 MPa, cette dernière a été augmentée au cours de l'essai pour passer à 45 MPa. Le résultat d'une telle opération est présenté Figure 137. Une augmentation de la charge appliquée entraîne en conséquence un accroissement très net ( $\times 7$  à  $\times 8$ ) de la vitesse de déformation.

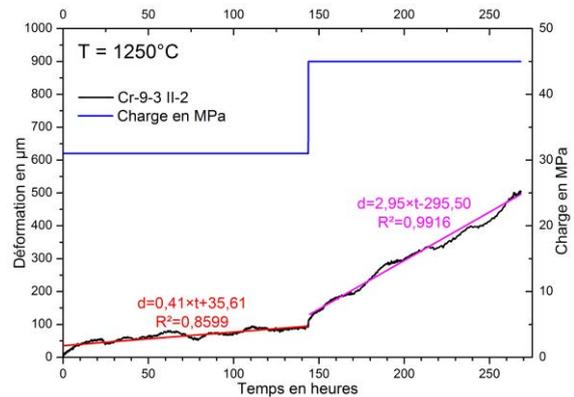


Figure 137 : Courbes de fluage 3 points de l'alliage Cr-9-3 II-2 à 1250°C et sous 31 puis 45 MPa

#### IV.2.3 Influence de la température sur la déformation des alliages Cr-Ta-Si

En fonctionnement, les pièces mobiles peuvent, de manière ponctuelle, être soumises à des hausses de température. Un tel phénomène peut impacter la vitesse de fluage des alliages de manière importante ; il est donc nécessaire de connaître l'influence de tels phénomènes transitoires sur la tenue à long terme des alliages. L'essai réalisé comporte deux séquences sous une charge de 31 MPa, la première avec un palier isotherme de 91 heures à 1200°C, la seconde à une température de 50°C plus élevée, durant 165 heures.

La courbe enregistrée pour un alliage de composition CrTa1 présente une première déformation très faible correspondant à la réaction du matériau suite à l'application de la contrainte de 31 MPa à 1200°C (Figure 138).

L'augmentation de la température de 50°C entraîne un accroissement de la vitesse de déformation. La détermination des pentes des courbes aux deux températures permet l'obtention des vitesses moyennes de déformation. Celles-ci sont égales à 0,12  $\mu\text{m}\times\text{heure}^{-1}$  à 1200°C et à moins de 1  $\mu\text{m}\times\text{heure}^{-1}$  à 1250°C avec une charge appliquée de 31 MPa.

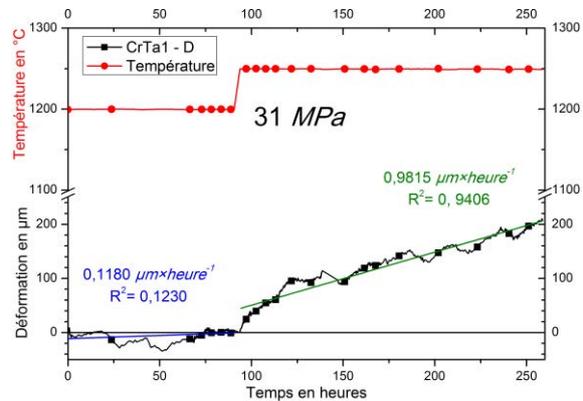


Figure 138 : Courbe de fluage 3 points d'un alliage CrTa1 à 1200°C (en bleu) puis 1250°C (en vert) sous 31 MPa de contrainte

#### IV.2.4 Influence de l'ajout de Mo (alliages CrTa1) à 1200°C sous une charge de 31 MPa

Les vitesses de fluage à 1250°C sous une charge de 31 MPa des alliages CrTa1 sont comparées à la Figure 139. Les nuances Cr-9-3 y sont incluses à titre de comparaison.

Les vitesses d'affaissement des alliages CrTa1 à 1250°C sont toutes du même ordre de grandeur, à savoir entre 1 et 2,5  $\mu\text{m}\times\text{heure}^{-1}$  (Tableau 34) et se situent entre les valeurs mesurées pour les deux alliages Cr-9-3. Le molybdène ne semble donc pas apporter le renfort espéré à haute température.

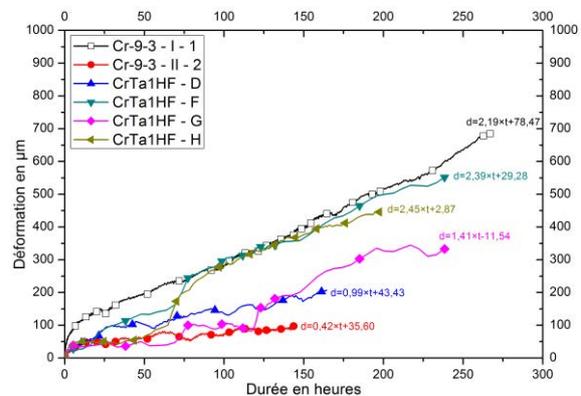


Figure 139 : Comparaison des fluages à 1250°C sous 31MPa des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta

Tableau 34 : Vitesses d'affaissement et pertes d'épaisseur associées après les essais de fluage à 1250°C sous une charge de 31 MPa

	<i>Durée de l'essai en heures</i>	<i>Vitesse de fluage en <math>\mu\text{m}\times\text{heure}^{-1}</math></i>
<i>CrTa1 – D</i>	164	0,99
<i>CrTa1 – F</i>	238	2,39
<i>CrTa1 – G</i>	238	1,41
<i>CrTa1 – H</i>	198	2,45

#### IV.2.5 Influence de W (alliages CrTa4) à 1200°C sous 31 puis 45MPa

Afin de caractériser l'influence de l'ajout de tungstène comparativement à celui de molybdène sur la tenue en fluage des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta, un essai a été mené avec la composition CrTa4.

A 1200°C sous une contrainte de 31 MPa, les échantillons CrTa4 se déforment légèrement plus rapidement que les alliages alliés au molybdène mais les différences ne sont toutefois pas significatives (Figure 140).

L'augmentation de la contrainte de 31 à 45 MPa (+45%), dans les conditions présentées en IV.2.2, augmente la vitesse de fluage de l'alliage (dans ce cas d'un facteur 4). Là encore, le fluage est plus rapide que dans le cas de CrTa1 mais l'écart n'est pas notable. La déformation totale, mesurée après les 265 heures d'essais est voisine de 600 μm pour l'échantillon CrTa4.

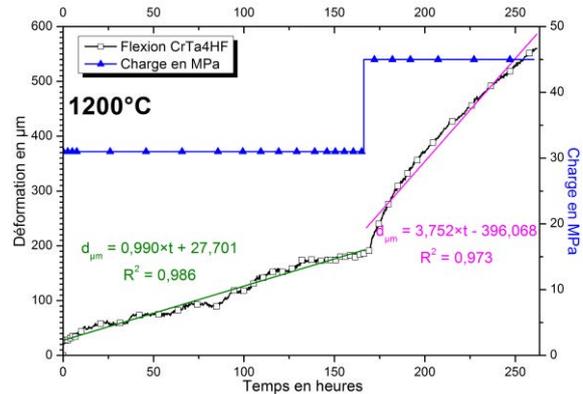


Figure 140 : Déformation en fluage 3 points d'un alliage CrTa4 à 1200°C

Au regard de cet essai, aucun effet particulier du tungstène (comparativement au molybdène) sur la tenue en fluage 3 points à haute température n'est observé.

#### V. Discussion – Conclusion

Les travaux entrepris sur les alliages binaires Cr-Si traitant de l'effet de Si sur l'oxydation du chrome (Chapitre 3.V) ont conduit à la réalisation d'alliages ternaires Cr-Ta-Si. Les résultats des synthèses traduisent un effet important joué par le silicium sur la solubilité du tantale au sein de la matrice de chrome. En effet, tous les alliages contenant du silicium à plus de 1,5 wt.% présentent, à l'issue des élaborations, une précipitation primaire de phase de Laves alors que les équivalents binaires CrTa correspondants sont globalement tous monophasés. Les analyses effectuées à la microsonde électronique démontrent que le silicium se solubilise préférentiellement dans les phases de Laves (où il peut atteindre 10 at.%).

L'ajout de zirconium, couplé ou non à celui de silicium, entraîne également une importante précipitation à l'issue des élaborations. La solubilité de Zr dans Cr étant faible, la précipitation d'une phase Cr<sub>2</sub>Zr était attendue. Les analyses ont démontré que la phase durcissante se rapproche d'une composition Cr<sub>2</sub>(Zr,Ta) tandis que Zr n'est pas détecté dans la matrice.

L'effet joué par Si sur la solubilité de Ta se retrouve également avec les compositions dénommées CrTa1 à 6. Ici, les éléments de renforcement que sont Mo ou W viennent légèrement augmenter la proportion des phases de Laves. L'étude de la distribution de ces éléments montre en effet qu'ils ont tendance à s'accumuler préférentiellement dans la matrice de chrome (surtout W).

Les différents ajouts réalisés impactent sur le long terme les propriétés des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta. La réalisation de recuits prolongés (jusqu'à 250 heures) à 1300°C a permis de suivre l'évolution des différents taux de phases en fonction du temps d'exposition à haute température par analyse Rietveld. Une augmentation de la proportion de Cr<sub>2</sub>Ta est observée. Elle correspond à l'apparition d'une précipitation secondaire au sein de la matrice de chrome et ce, dès les premières heures passées à haute température (< 25 heures). Pour des temps d'exposition plus longs, les fractions des différentes phases évoluent lentement. Les phases de renfort grossissent et coalescent mais les précipités demeurent toutefois de taille limitée.

D'un point de vue cristallographique, la stabilisation du polytype « haute température » C14 (hexagonal) est observée. Consécutivement aux élaborations, cette phase est la seule détectée en présence de Mo. Les recuits n'ont dans ce cas pas permis d'obtenir la transformation vers la phase C15 (cubique) « basse température » malgré une transition estimée à 1660°C soit plus de 300°C au-delà des traitements thermiques effectués. A l'opposé, W stabilise une petite quantité de phase C15 (précipités secondaires ?), fraction qui croît avec le temps d'exposition à haute température.

Kumar mentionne que la cinétique de transformation C14 → C15 est lente et qu'elle peut être encore ralentie par la présence de Mo, Ti et W [131]. Des recuits prolongés d'un alliage binaire Cr-Ta (168 heures à 1300°C), lui permettent néanmoins de passer de la structure C14 à C15. Les analyses réalisées par cet auteur à différents temps de traitement sur la phase Cr<sub>2</sub>Ta confirment l'existence des trois structures (C14, C36, C15). Il note de plus la présence simultanée des trois variétés au sein d'un même précipité ce qui montre que la transformation C14 → C15 est en progression. Lors de cette transformation, la composition moyenne des phases de Laves évolue. La phase C15 est plus riche en tantale que la phase C14 apparaissant par réaction eutectique à la solidification.

Pour ce qui concerne la dureté, les différents types d'ajouts (Si, Zr, Mo/W) se traduisent par un renforcement des matrices de chrome. Ainsi, comparativement aux alliages binaires à 9 wt.%Ta, la matrice de chrome est plus dure d'environ 150 HV pour une composition CrTa1,

du fait de l'incorporation d'éléments dans la solution solide de chrome, en l'occurrence Si et Mo ou W.

A haute température, le renfort mécanique apporté par les phases de Laves de type Cr<sub>2</sub>Ta est très important, comme en témoigne la Figure 141 sur laquelle les vitesses de fluage à 1250°C des différentes nuances étudiées sont comparées à celles des alliages actuellement élaborés par Saint-Gobain SEVA. Bien que le nombre d'essais soit limité dans le cas des bases chrome, les vitesses de fluage sont de 40 à 100 fois inférieures à celles des alliages BCo69, BCo84 ou TaTiC4 et environ la moitié de celle des TaTiC18. Ainsi, le meilleur alliage base chrome étudié se déforme de 0,4  $\mu\text{m}\times\text{heure}^{-1}$  à 1250°C sous une charge de 31 MPa, le plus « mauvais » de 2,5  $\mu\text{m}\times\text{heure}^{-1}$ . A 1250°C sous 45 MPa, une seule composition de base cobalt avait jusque là été testée : il s'agit de l'alliage BCo69 SEVA dont la vitesse de fluage était de plus de 300  $\mu\text{m}\times\text{heure}^{-1}$ . L'alliage Cr-9-3 II-2 se déforme 100 fois moins vite (3  $\mu\text{m}\times\text{heure}^{-1}$ ) dans les mêmes conditions.

Bien que leur effet soit sensible à basse température où ils augmentent la dureté de la matrice de chrome, les éléments Mo ou W n'influent pas de manière nette sur les propriétés mécaniques à haute température des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta. Les données témoignent d'une vitesse de déformation du même ordre de grandeur entre les compositions Cr-9-3, CrTa1 et CrTa4 à conditions expérimentales identiques.

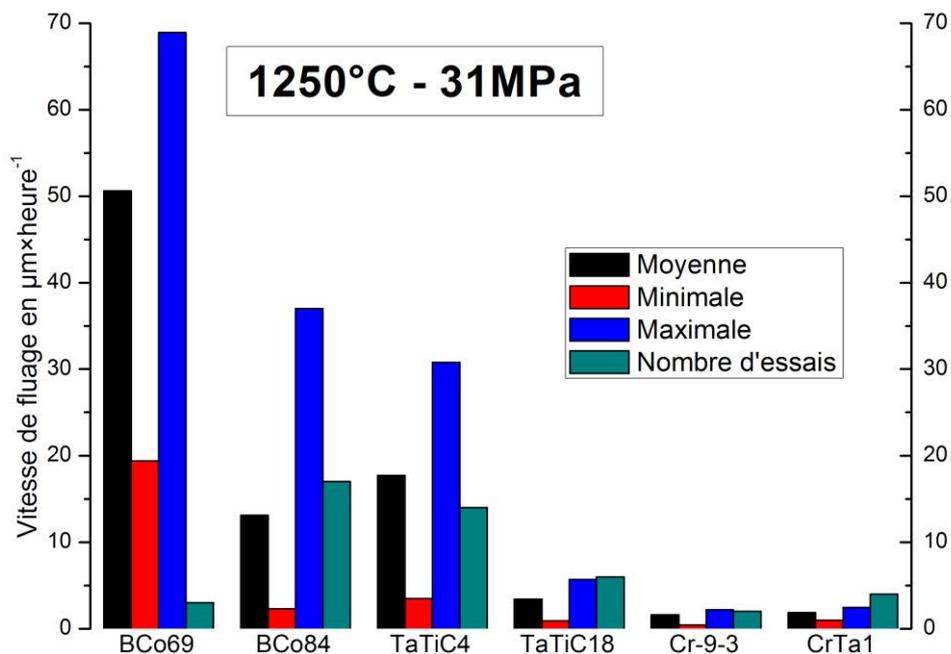


Figure 141 : Vitesses de fluage à 1250°C-31MPa sous air de quelques superalliages employés par Saint-Gobain comparés aux alliages base Cr

Ces bons résultats à haute température sont toutefois à nuancer en raison de la fragilité des alliages. Les données bibliographiques témoignent de ce problème : les phases de Laves, principalement de structures *C14* ou *C15* sont, tout comme le chrome, fragiles à basse température en raison du manque de systèmes de glissement. Tien [40] obtient des valeurs de ténacité comprises entre 9 et 10  $MPa \times m^{1/2}$  avec des alliages Cr-Ta-Ru (Ru n'ayant pas d'effet sur les compositions étudiées contenant de 0 à 10 at.%Ru), tandis que Brady atteint des valeurs comprises entre 11 et 12  $MPa \times m^{1/2}$  [49], soit presque la moitié des 15 à 20  $MPa \times m^{1/2}$  requis pour que les alliages soient utilisables.

Des additions de Mo ou W aux alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta ont été tentées en vue de les ductiliser. Compte tenu de la taille requise pour les échantillons, leur synthèse a été effectuée à l'extérieur du laboratoire.

Les deux partenaires d'élaboration retenus, à savoir l'ONERA (fusion par arc électrique) et TiTa Creuset (fusion inductive suivie d'une coulée), disposent de moyens d'élaboration permettant la réalisation de pièces de dimensions importantes. Malheureusement aucun des échantillons fournis n'était de qualité suffisante pour entreprendre des essais mécaniques, principalement du fait de la présence de nombreuses fissures (Figure 142).

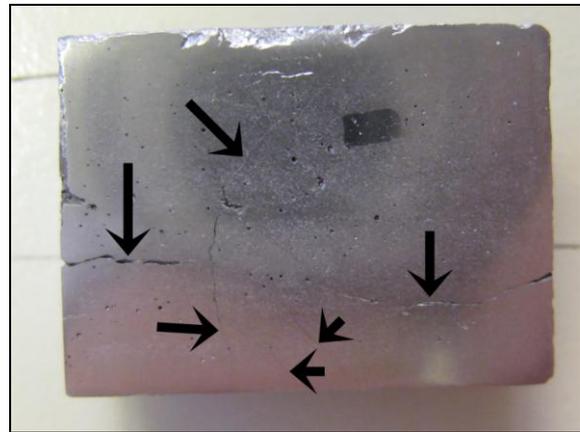


Figure 142 : Présence de fissures au sein d'un alliage de composition CrTa1 élaboré par TiTa Creuset

A ce jour, seuls les moyens de fusions dont dispose le laboratoire ont rendu possible l'élaboration d'alliages massifs exempts d'infondus et de fissures. L'emploi de la technique d'aspiration de métal liquide présentée au sein du Chapitre 2.1.2.3 a de plus permis l'obtention d'alliages présentant des microstructures reproductibles, ce point étant particulièrement important dans une optique de comparaison des comportements en fluage mais aussi en oxydation et en corrosion. Ces deux derniers points font l'objet du chapitre suivant.

---

## Chapitre 6. Comportement des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta en oxydation à l'air et en corrosion par le verre

Ce chapitre regroupe les résultats obtenus au cours des essais de caractérisation des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta en oxydation haute température et corrosion par le verre fondu.

### ***I. Etude du comportement en oxydation à l'air***

Nous présenterons successivement :

- les travaux concernant l'influence des éléments d'addition sur le comportement en oxydation isotherme à 1300°C d'un alliage Cr-9 wt.%Ta pris comme base de départ,
- les faciès d'oxydation observés après des expositions de longue durée (250 heures) pour des alliages ayant subi les essais de fluage trois points,
- les résultats des essais d'oxydation en conditions cycliques.

### **I.1 Effet des éléments d'addition sur le comportement en oxydation isotherme**

#### ***I.1.1 Influence du silicium***

Suite aux résultats obtenus sur les alliages Cr-Si présentés au Chapitre 3, des additions de silicium à hauteur de 1,5 wt.% et 3 wt.% à un alliage contenant 9 pourcents en masse de Ta ont été réalisées (Chapitre 5.I). Les résultats des essais thermogravimétriques correspondant à ces nuances ainsi qu'à un échantillon non allié, sont présentés à la Figure 143. Les cinétiques n'ont pas été corrigées de la perte de masse consécutive à la volatilisation de CrO<sub>3</sub> car la contribution de ce phénomène peut être considérée comme faible devant celle de la formation d'oxydes solides (contribution inférieure à 5% des prises de masse totales après 20 heures, voir Chapitre 3).

Pour les deux alliages type Cr-9 wt.%Ta contenant du silicium, les prises de masse sont globalement équivalentes sur toute la durée du traitement isotherme. Elles sont rapides au début puis prennent ensuite une allure parabolique (Figure 144). Des ruptures fréquentes apparaissent dans ces courbes avec des prises de masses brusques mais limitées, comme dans le cas des alliages binaires Cr-Si.

A l'issue des essais, la prise de masse moyenne des échantillons est de  $11 \text{ mg} \times \text{cm}^{-2}$  soit 2 à 3 fois plus faible que celle observée dans les cas des échantillons dépourvus de silicium, mais du double de la valeur mesurée sur un alliage binaire Cr-2,79 wt.%Si (voir Chapitre 3.V.2.1).

On notera également qu'un essai thermogravimétrique mené sur un échantillon ternaire 4 wt.%Ta et 2 wt.%Si a conduit à un résultat équivalent.

Du point de vue de l'adhérence des couches d'oxydes, aucun phénomène de desquamation n'est observé à l'issue du test, ce qui n'est pas le cas pour les alliages binaires Cr-Si dans cette gamme de composition, dont la couche d'oxyde desquame systématiquement, lors de la descente en température en fin d'essai.

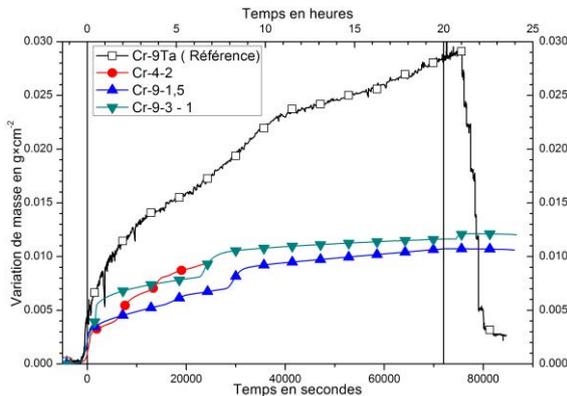


Figure 143 : Thermogrammes d'alliages Cr-Ta-Si oxydés 20 heures à 1300°C

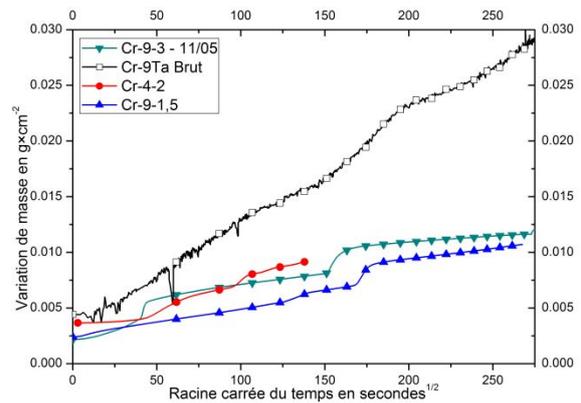


Figure 144 : Mise en évidence des cinétiques paraboliques obtenues

Les coupes transverses des échantillons testés sont présentées à la Figure 145. Les deux échantillons Cr-Ta-Si étudiés sont tous deux recouverts d'une couche de chromine d'une cinquantaine de micromètres d'épaisseur. Dans le cas de l'alliage à 3 wt.%Si, elle est surplombée par une couche très poreuse qui, à la vue d'autres observations, semble résulter des premiers stades de l'oxydation. L'interface métal/oxyde pour cet alliage est relativement accidentée.

Ces observations optiques mettent par ailleurs en évidence l'incidence du silicium sur la nitruration des échantillons. En effet, les alliages à 1,5 wt.% et 3 wt.% de silicium ne présentent plus de zone nitrurée sous l'interface alliage/oxyde comme c'est le cas pour un alliage sans silicium (Figure 145).

Toutefois, une observation plus fine (Figure 146) indique que le constituant eutectique Cr-Cr<sub>2</sub>Ta initial a évolué et que la phase Cr<sub>2</sub>N est visible à sa proximité : les analyses semi-quantitatives par EDS montrent que la phase Cr<sub>2</sub>Ta eutectique contient environ 22 at.%N, pour laquelle Brady *et al.* proposent la stœchiométrie CrTaN [89].

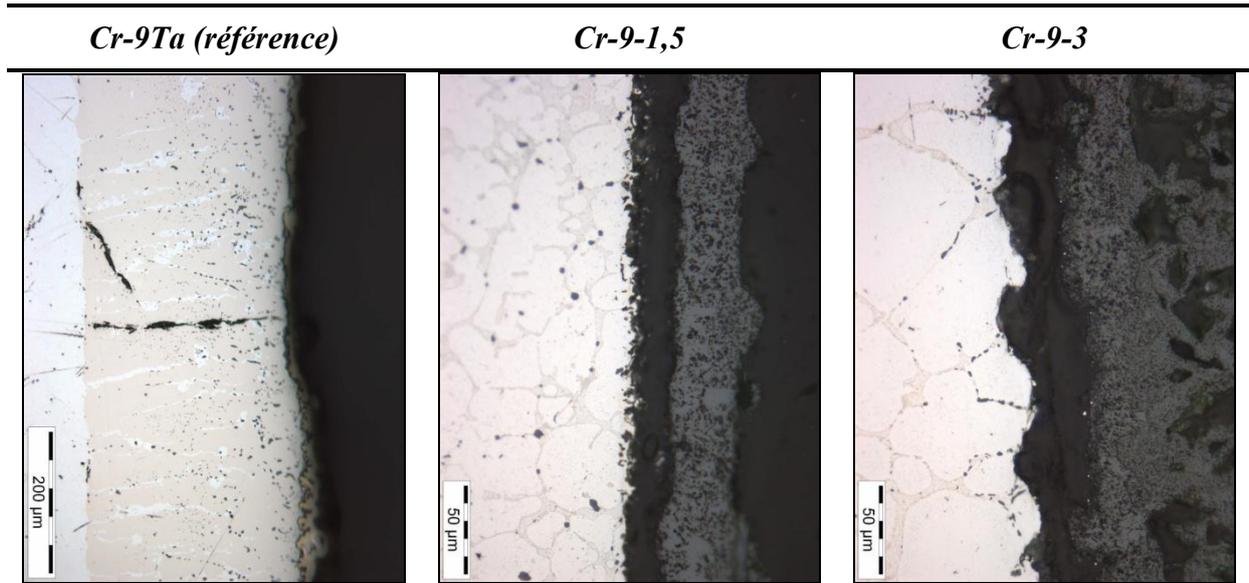


Figure 145 : Faciès d'oxydation d'alliages Cr-Ta-Si après 20 heures à 1300°C

Une seconde phase est observée pour les compositions les plus riches en silicium (Cr-9-3). Il s'agit de la phase  $Cr_3Si$  dont la formation résulte vraisemblablement du rejet du silicium de la phase de Laves lors de la nitruration de cette dernière.

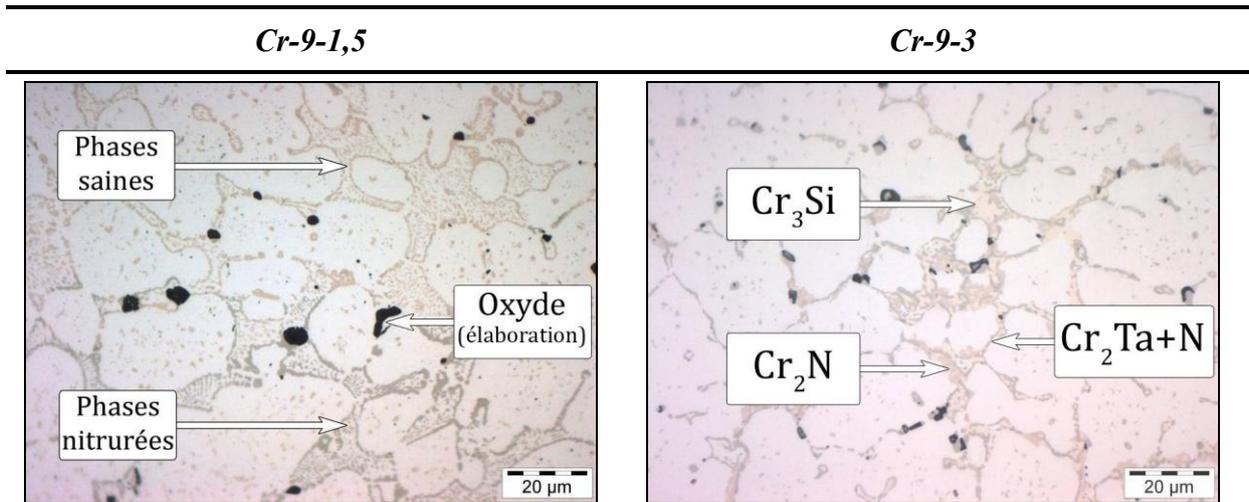


Figure 146 : Nitruration préférentielle des phases de Laves riches en Si et formation de  $Cr_3Si$

### I.1.2 Influence du zirconium

Comme mentionné précédemment (Chapitre 5.II), des additions de zirconium ont été envisagées pour « modifier » la phase de Laves  $Cr_2Ta$ . En effet, les structures cristallographiques de  $Cr_2Ta$  et de  $Cr_2Zr$  étant voisines, le tantale peut y être substitué par le zirconium dont on pouvait espérer qu'il entraîne la formation d'oxydes plus stables que ceux de tantale, l'amélioration de l'adhérence des couches d'oxydes et une meilleure protection contre l'oxydation de la phase  $Cr_2Ta$ .

Afin de ne pas trop augmenter la proportion de la phase de Laves eutectique, la proportion de Ta a été diminuée à 6 wt.% en présence de zirconium. Deux nuances contenant du zirconium (une ternaire Cr-Ta-Zr et une quaternaire renfermant 3 wt.%Si) ont été évaluées par thermogravimétrie sous air à 1300°C.

Comme le montre la Figure 147, les prises de masses sont extrêmement rapides dans les deux cas. L'essai a même dû être interrompu après deux heures de palier isotherme dans le cas de l'alliage Cr-TaZr-1. Même si l'alliage quaternaire Cr-TaZr-2 présente initialement un comportement parabolique, l'évolution des prises de masse est globalement linéaire et les constantes d'oxydation associées sont extrêmement élevées (jusqu'à environ  $5 \times 10^{-6} \text{ g} \times \text{cm}^{-2} \times \text{s}^{-1}$ ).

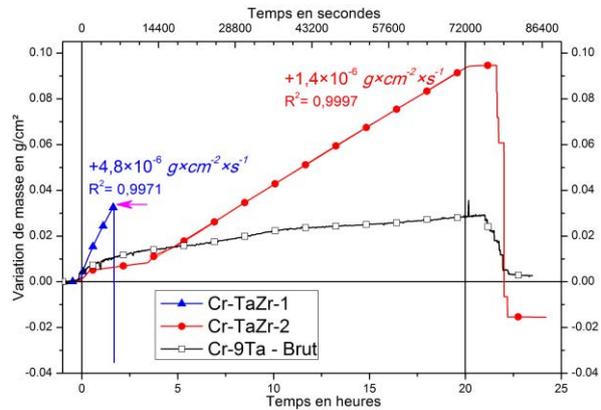


Figure 147 : Thermogrammes des alliages Cr-TaZr-1, Cr-TaZr-2 et Cr-9Ta à 1300°C

Devant la complexité des phénomènes mis en jeu (oxydation, nitruration, évaporation), il est très difficile d'estimer la contribution de l'un ou de l'autre d'entre eux. Toutefois, celle de l'oxydation semble être prépondérante. Les cinétiques très majoritairement linéaires indiquent que les oxydes ne sont pas protecteurs et que la vitesse de la réaction d'oxydation globale est probablement contrôlée par la réaction interfaciale.

L'observation des coupes transverses (Figure 148) confirme la complexité de ce système. Les couches d'oxydes formées sont très épaisses (jusqu'à 800  $\mu\text{m}$ ), constituées de multiples strates, poreuses et incluent les oxydes de tantale et de zirconium en lieu et place de la phase de Laves initiale.

Sous la couche d'oxyde, le substrat est abondamment nitruré (jusqu'à 500  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon quaternaire Cr-TaZr-2). Sous l'interface métal/oxyde on observe de nombreux précipités d'oxydes micrométriques de silicium et une oxydation/nitruration de la phase de Laves sous forme de  $\text{ZrO}_2$  et «  $\text{CrTaN}$  » (stœchiométrie non déterminée [89]). L'oxydation de la phase de Laves est visible jusqu'à 200  $\mu\text{m}$  de profondeur. Le silicium ne s'oxyde plus en profondeur mais tend à former avec le chrome la phase  $\text{Cr}_3\text{Si}$  suite au rejet de silicium de la solution solide lors de la nitruration :  $\text{Cr}(\text{Si}) + \text{N} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{N} + \text{Cr}_3\text{Si}$ .

Au-delà de ces 200  $\mu\text{m}$ , la phase de Laves ne s'oxyde plus mais se niture et des nitrures de Zr côtoient les nitrures du type CrTaN.

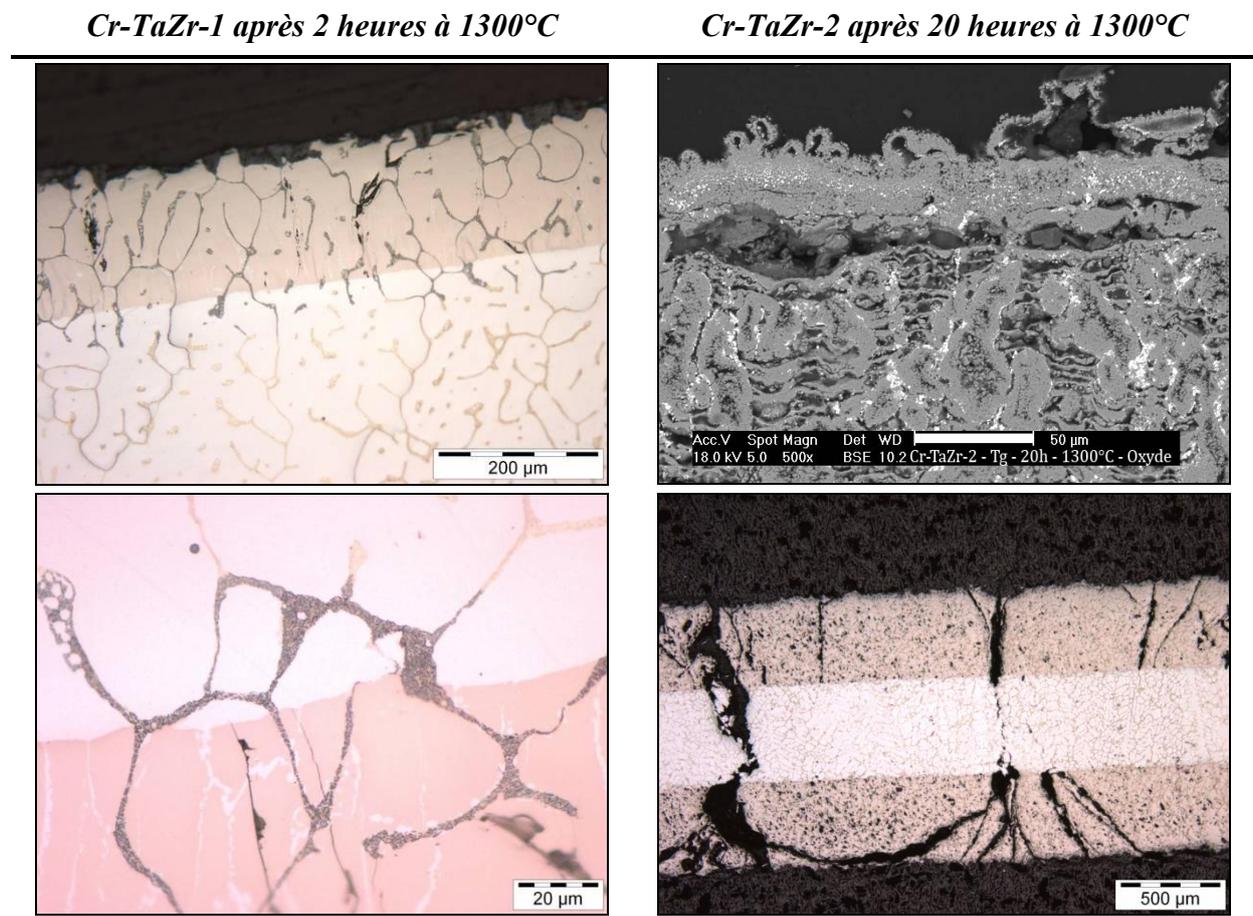


Figure 148 : Micrographies optiques des échantillons Cr-TaZr-1 et Cr-TaZr-2 après oxydation en thermobalance à 1300°C

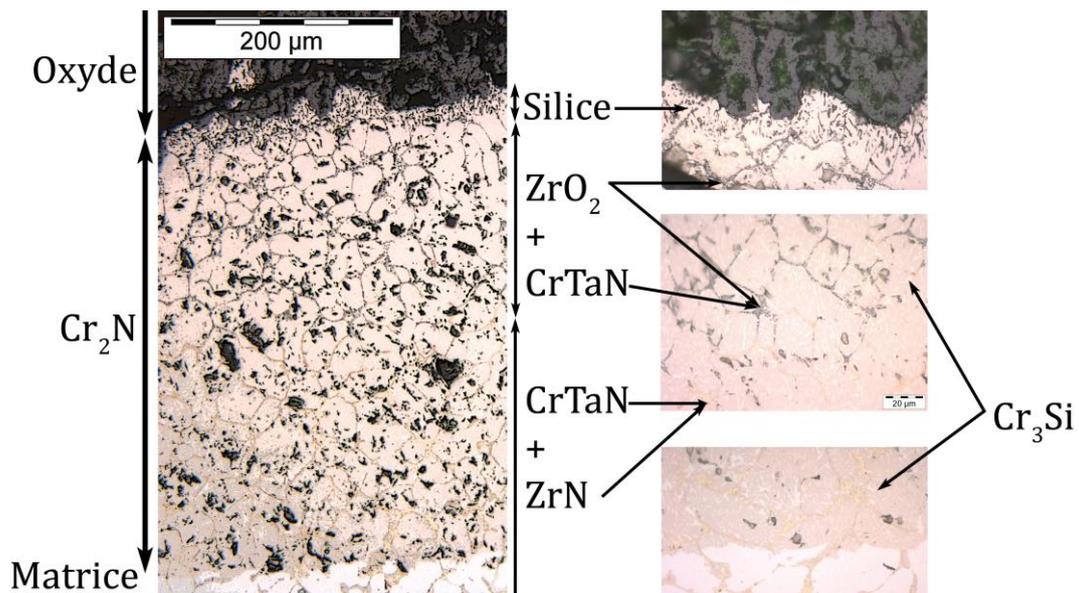


Figure 149 : Répartition des produits d'oxydation au sein de Cr-TaZr-2

Ces observations mettent une nouvelle fois en évidence le fait que les prises de masse mesurées traduisent un ensemble de phénomènes complexes faisant principalement intervenir l'oxydation sélective ou non des constituants de l'alliage ainsi que la nitruration de la matrice et de la phase de Laves. Devant les très fortes prises de masses observées dans le cas des alliages contenant du zirconium, la contribution de l'évaporation des oxydes de chrome est minoritaire et peut être négligée.

### I.1.3 Influence d'additions de Mo et W sur le comportement en oxydation d'alliages Cr-Ta-Si

Comme indiqué précédemment (voir Chapitre 4.I.1 et Chapitre 4.II.1), nous avons étudié l'effet de l'ajout de 5 à 13,4 wt.%Mo et W à une composition Cr-9-1,5 pour ductiliser la matrice de chrome à la température ambiante. Les alliages correspondants contiennent également du titane à hauteur de 0,4 wt.%, ajouté dans le but de réduire la nitruration.

Compte tenu du fait que Mo et W forment des oxydes volatils pouvant être préjudiciables à la tenue en oxydation des alliages, il était indispensable de caractériser l'influence de ces éléments par des essais thermogravimétriques. Ceux-ci ont été effectués sous air sec et sur des durées de 20 heures à 1300°C (Figure 150).

Les prises de masse des alliages étudiés (CrTa1 (Mo) et CrTa4 (W)) sont très voisines et inférieures à celle de l'échantillon Cr-9-3. Les cinétiques d'oxydation sont globalement paraboliques mais présentent de nombreux accidents. Ces résultats ne sont toutefois pas toujours reproductibles, du fait d'une qualité métallurgique mal maîtrisée.

A l'issue des essais, les couches d'oxyde desquament systématiquement sous l'effet des contraintes thermomécaniques. Elles sont constituées très majoritairement de chromine. Dans le cas de l'alliage contenant du tungstène on note en outre la présence dans l'alliage d'oxydes de type  $CrTaO_4$  et  $Cr_2WO_6$ .

L'observation des coupes transverses révèle des faciès d'oxydation sensiblement identiques (Figure 151).

L'interface métal/oxyde est très perturbée et l'oxydation particulièrement sévère dans cette zone qui contient par ailleurs des nitrures. Au-delà de cette zone, dans l'alliage une oxydation/nitruration interne finement dispersée de la phase de Laves primaire et secondaire est observée sur une trentaine de micromètres.

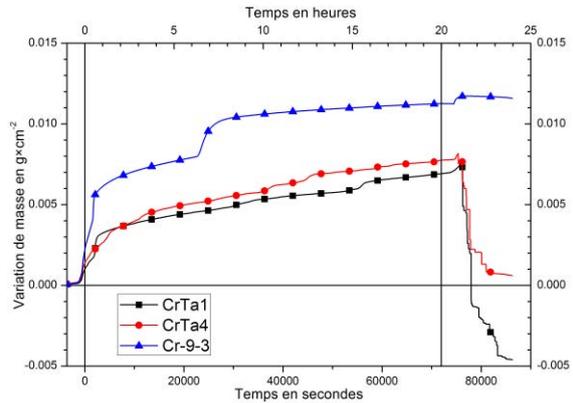


Figure 150 : Thermogrammes à 1300°C des alliages CrTa1 et CrTa4 comparés à Cr-9-3

La Figure 152 montre l'évolution de la distribution des éléments constitutifs au sein de la zone oxydée, jusqu'à environ 100  $\mu\text{m}$  sous l'interface métal/oxyde.

On observe ainsi que dans le cas de l'alliage contenant du tungstène :

- à l'interface métal/oxyde, l'oxyde de chrome contient ponctuellement jusqu'à 3 *at.%*Ta et 2 *at.%*Si et du titane jusqu'à 0,5 *at.%*, réparti de façon homogène.
- une zone très riche en Si et en oxygène est présente à l'interface nitrure/oxyde.
- une couche d'environ 20  $\mu\text{m}$  constituée de nitrures de chrome de type  $\text{Cr}_2\text{N}$  est présente lorsqu'on pénètre plus avant dans le substrat. Au sein de cette couche on remarque un gradient élevé de W, qui s'accumule suite à la diffusion du chrome. Les teneurs en oxygène y sont très faibles et la teneur en silicium n'est pas sensiblement modifiée.
- En dessous de ces nitrures, on retrouve les compositions initiales avec des teneurs en tantale dont la fluctuation est due à la microprécipitation des phases de Laves. Sur une profondeur d'environ 80  $\mu\text{m}$ , la phase  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  eutectique contient de l'azote à hauteur de 5 *wt.%* environ. La teneur en Si y est par ailleurs plus faible qu'à cœur de l'alliage, ce qui indique que cet élément a probablement diffusé jusqu'à la surface pour y être oxydé.

Dans le cas de l'alliage au molybdène, le gradient de molybdène dans la zone nitrurée est plus marqué et plus étendu en profondeur sous la surface de l'alliage (jusqu'à 8 *at.%*, sur 50  $\mu\text{m}$ ). On y observe également la présence de nitrures au niveau des phases de Laves.

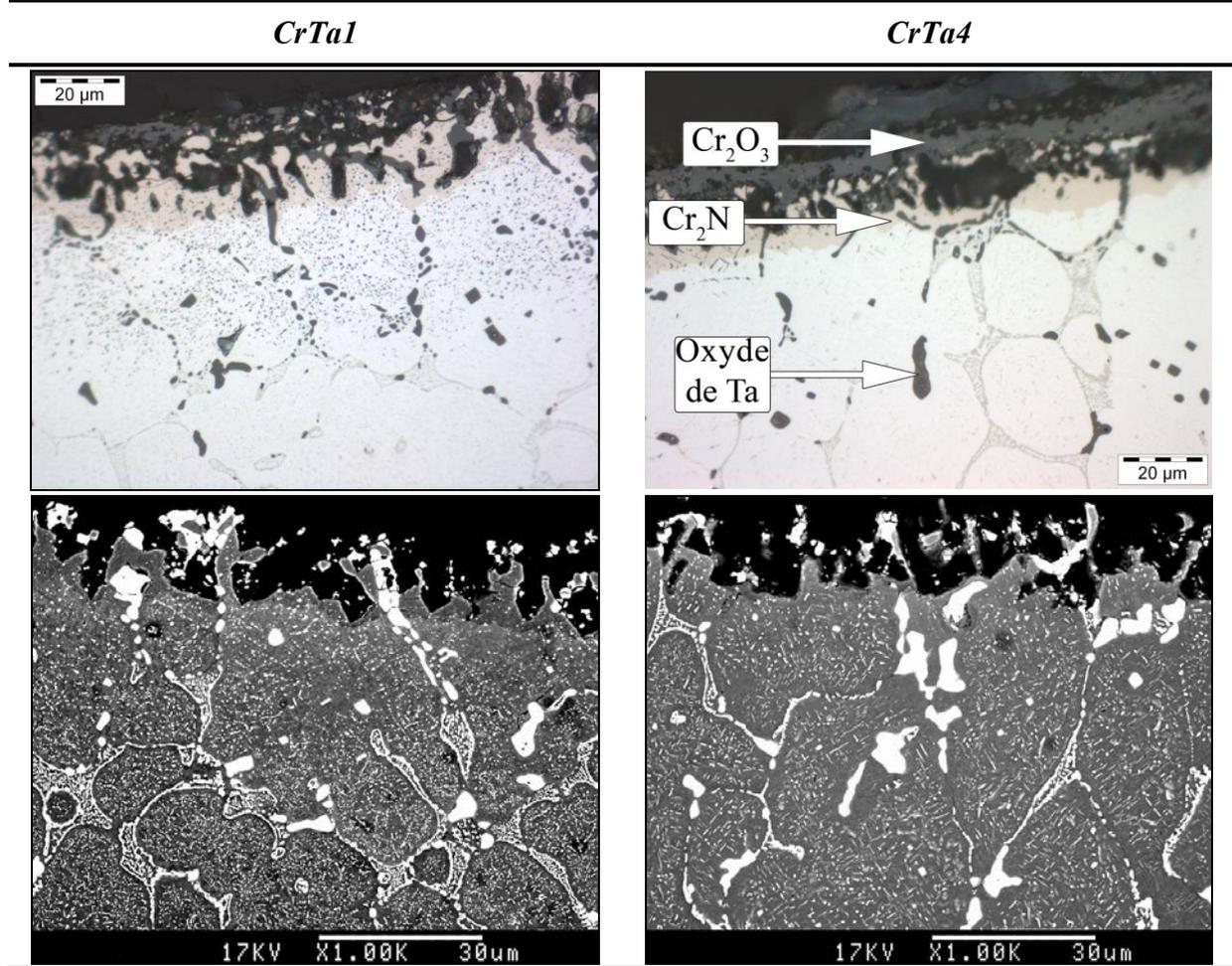


Figure 151 : Observations métallographiques des échantillons CrTa1 et CrTa4 après thermogravimétrie de 20 heures à 1300°C

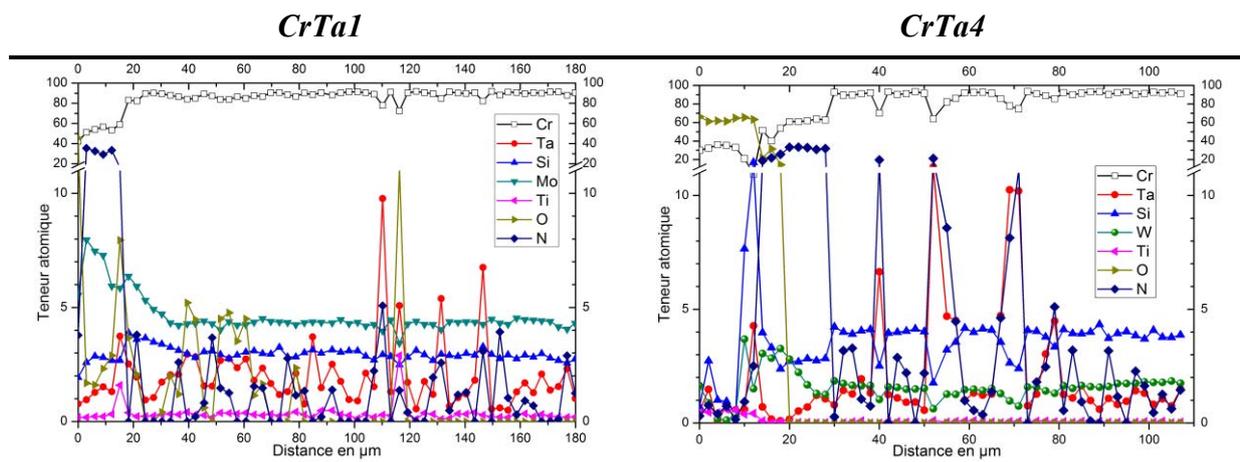


Figure 152 : Profils de concentration obtenus à la microsonde électronique de Castaing des échantillons CrTa1 et CrTa4 après oxydation isotherme de 20 heures à 1300°C

### I.1.4 Influence du Nickel (alliages CrTa5)

Toujours dans le but de ductiliser la matrice de chrome, des ajouts de nickel ont été réalisés. L'influence de cet élément sur le comportement en oxydation semble très négative, puisque son addition conduit à une vitesse d'oxydation similaire à celle du chrome pur (Figure 153) et à la formation de pores au sein de l'alliage suite à sa diffusion rapide vers la surface (Figure 154).

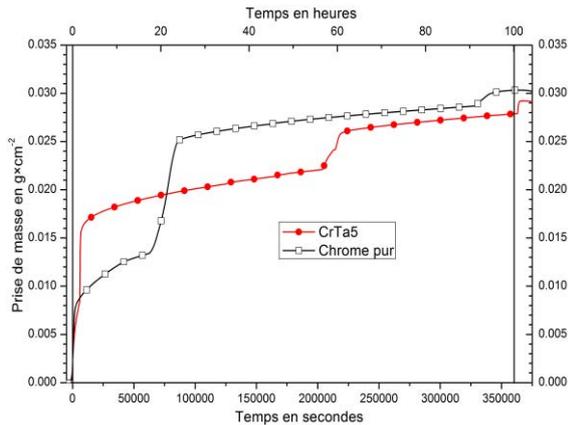


Figure 153 : Thermogramme d'une nuance d'alliage CrTa5 comparé au chrome pur

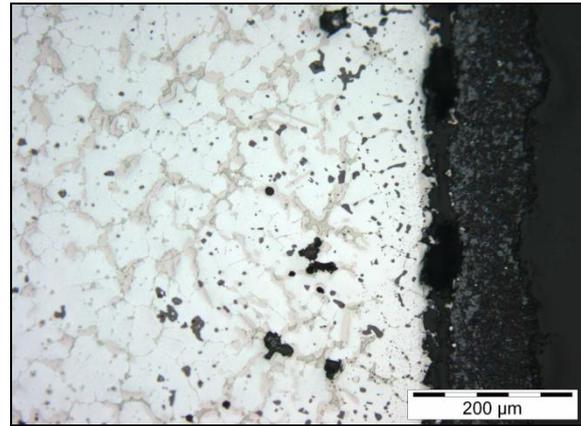


Figure 154 : Faciès d'oxydation d'un alliage CrTa5 exposé 100 heures à 1300°C

### I.1.5 Influence de l'addition d'éléments actifs

Les éléments Ce, La et Y sont connus pour améliorer l'adhérence des couches d'oxyde par différents mécanismes (« *pegging* », modification des mécanismes de croissance des couches d'oxyde...). Ainsi les avons-nous testés en addition limitée aux alliages Cr-9-3 et CrTa1.

Comme indiqué précédemment (Chapitre 5.III), en dépit de toutes les précautions prises durant l'élaboration, la teneur réelle de ces éléments ne correspond jamais aux valeurs théoriques, du fait entre autre de leur grande oxydabilité. Leur effet sur les cinétiques d'oxydation n'a donc pas pu être mis en évidence dans nos conditions d'élaboration. Des tentatives d'ajouts de 0,5 wt.%La à un échantillon Cr-9-3 ont même paradoxalement montré des résultats plus mauvais que ceux obtenus avec un alliage ne contenant pas de Lanthane.

## I.2 Faciès d'oxydation observés après des expositions de longue durée durant les essais de fluage trois points

Les échantillons testés en fluage 3 points ont été découpés afin de caractériser leur comportement en oxydation après les 250 heures d'essais à haute température. Les températures étudiées étaient de 1200 et 1250°C, sachant que le fluage est actuellement effectué à des températures maximales n'excédant pas 1200°C. Les nuances étudiées dans ces

conditions étaient les alliages Cr-9-3, CrTa1 et CrTa4. Quel que soit l'alliage étudié, les oxydes superficiels desquament au retour à température ambiante.

### I.2.1 Alliages ternaires Cr-Ta-Si

Les coupes transverses des 2 alliages Cr-Ta-Si de composition 9 wt.%Ta 3 wt.%Si soumis à des essais de fluage à 1250°C sont très semblables (Figure 155). L'interface métal/oxyde est irrégulière mais aucune oxydation localisée n'est observée. Malgré une qualité métallurgique médiocre (nombreuses retassures et porosités), ces échantillons exposés à 1250°C ne montrent pas d'oxydes internes ni de nitrures. Une couche intermédiaire se développe toutefois juste sous l'interface métal-oxyde. Les analyses EDS de cette zone ont permis de montrer qu'elle est constituée de Cr<sub>3</sub>Si contenant des précipités d'oxydes de tantale.

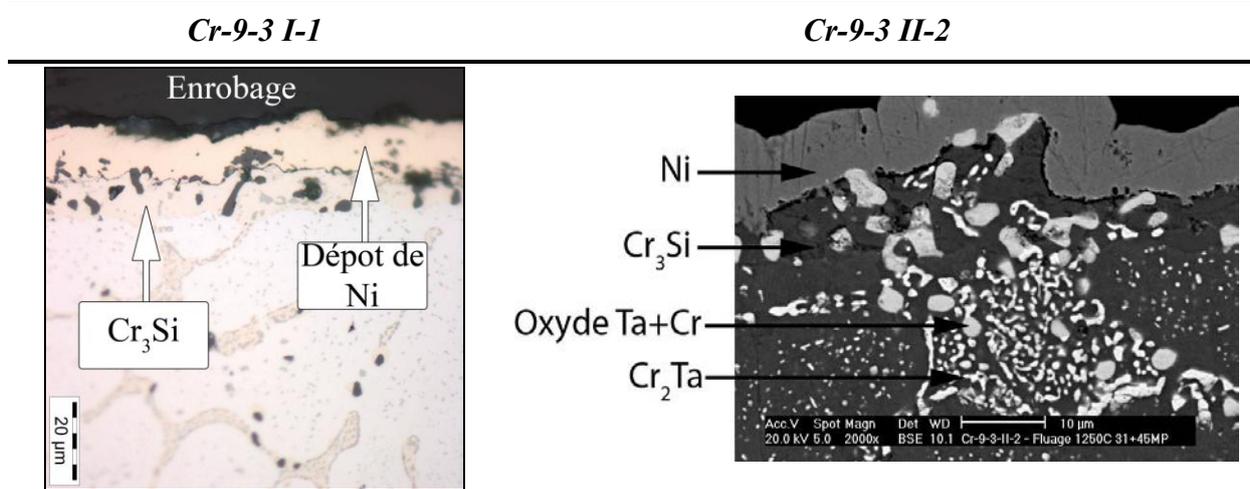


Figure 155 : Faciès d'oxydation des alliages Cr-9-3-I-1 et II-2 après fluage à 1250°C

A cœur des échantillons, une importante précipitation de Cr<sub>2</sub>Ta secondaire est observable au sein de la matrice de chrome α (Figure 156). Quelques oxydes de tantale (de forme globulaire et de couleur claire sur la micrographie ci-contre) sont présents mais ils semblent plutôt résulter de l'élaboration que de l'oxydation à haute température. Comme en surface, les joints de grains sont soulignés par la phase Cr<sub>3</sub>Si, difficilement observable en microscopie électronique.

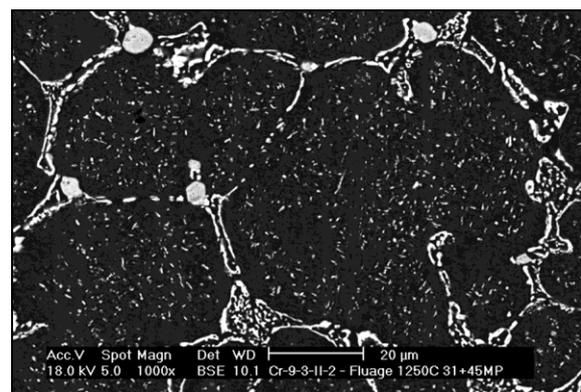


Figure 156 : Exemple de précipitation secondaire, cas de Cr-9-3 II-2

### I.2.2 Alliages CrTa1 et CrTa4

Dans le cas des alliages renforcés en solution solide par du molybdène ou du tungstène, les faciès d'oxydation observés après 250 heures correspondent sensiblement à ceux observés après les essais thermogravimétriques (Figure 157). La partie superficielle de ces alliages présente de nombreuses porosités, caractéristiques d'une oxydation assez importante. Cette observation se limite toutefois aux 40 premiers microns sous l'interface. Au-delà, l'alliage demeure globalement sain, si l'on excepte la présence de nitrures de chrome présents autour de la phase de Laves et jusqu'à des profondeurs pouvant atteindre 400  $\mu\text{m}$ . Les analyses des couches d'oxydes par DRX n'ont pas permis de mettre en évidence d'oxydes contenant du tungstène ou du molybdène après ces traitements de longue durée à 1200°C.

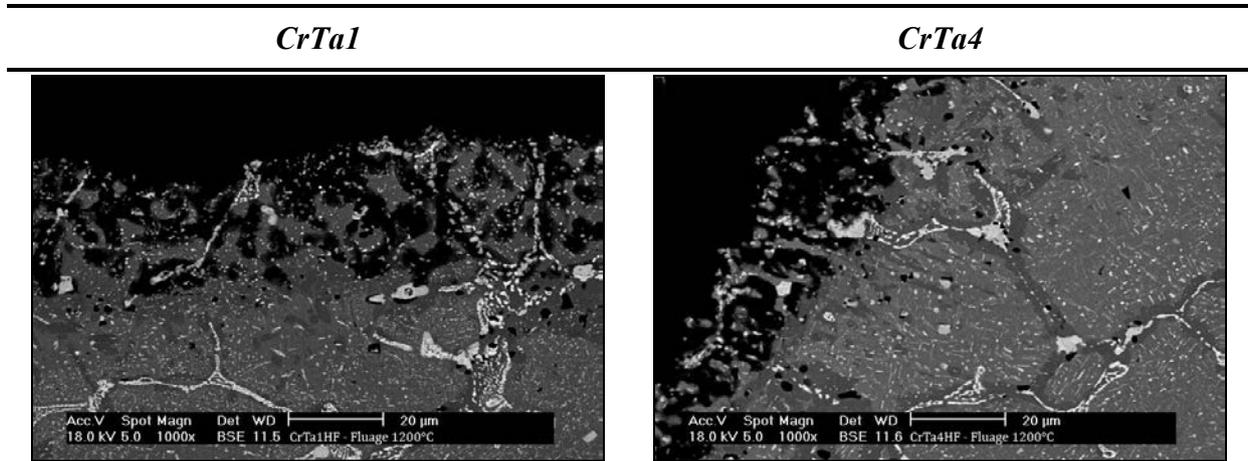


Figure 157 : Images électroniques des coupes transverses des alliages CrTa1 et CrTa4 après essai mécanique de 250h à 1200°C sous 31MPa

### I.3 Essais d'oxydation en conditions cycliques

Lors du fibrage du verre, les matériaux métalliques employés peuvent subir de fortes contraintes thermomécaniques suite à des arrêts machine. Pour simuler ces conditions extrêmes, les échantillons Cr-Ta-Si et Cr-Ta-Si-Mo ont été testés en conditions cycliques.

Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus avec l'alliage Cr-Ta-Si-Mo lorsqu'il subit des cycles d'une heure à  $T_{\text{essai}}$  et de dix minutes à l'ambiante, pour  $T_{\text{essai}} = 1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$ . Des cycles de 23 heures à  $1200^\circ\text{C}$  suivis d'une heure à  $20^\circ\text{C}$  ont été également expérimentés aux fins de comparaison avec des essais antérieurs réalisés par S.Michon sur des alliages base cobalt (protocole SEVA [1]).

#### I.3.1 Influence de la température sur l'oxydation cyclique des alliages CrTa1

La Figure 158 présente les résultats obtenus sur un alliage CrTa1 en oxydation cyclique à  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$ . Aux deux températures les plus faibles, les prises de masse sont

positives et leur évolution avec le temps caractéristique d'un comportement parabolique. Elles atteignent respectivement  $+1,5 \text{ mg} \times \text{cm}^{-2}$  et  $+4 \text{ mg} \times \text{cm}^{-2}$  après 118 cycles à 1100°C et 100 cycles à 1200°C.

A 1300°C, les alliages enregistrent tous des pertes de masses qui s'accroissent avec le nombre de cycles.

L'échantillon « G », présentant les pertes de masses les plus importantes, a été retiré à l'issue de 50 cycles tandis que les deux autres spécimens « D » et « F » ont été testés pendant 16 cycles supplémentaires. Les pertes de masse totales sont voisines de  $-40 \text{ mg} \times \text{cm}^{-2}$  pour l'alliage « F » et de  $-60 \text{ mg} \times \text{cm}^{-2}$  pour les nuances « D » et « G ».

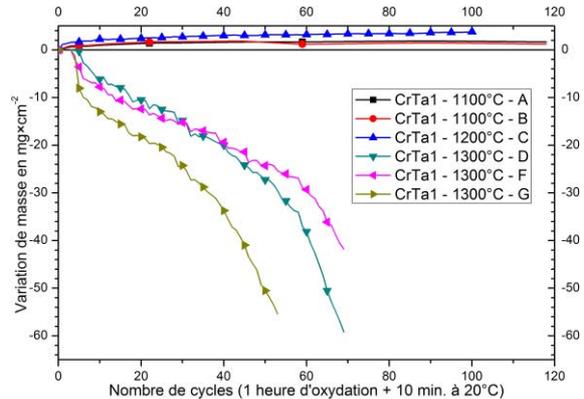


Figure 158 : Résultats d'essais d'oxydation cycliques à 1100°C, 1200°C et 1300°C d'alliages CrTa1

Les coupes transverses consécutives aux différents essais sont présentées à la Figure 159.

Après 118 cycles d'exposition à 1100°C, les couches d'oxyde ont une épaisseur de 15 à 20  $\mu\text{m}$ . Seul le réseau de Cr<sub>2</sub>Ta aux joints de grains semble affecté, sur une profondeur d'environ 30  $\mu\text{m}$ . Au delà, l'alliage est globalement sain et seule la précipitation secondaire y est observée.

A 1200°C et après 100 cycles, le faciès d'oxydation est identique à celui observé à 1100°C, avec une épaisseur d'alliage affectée qui atteint toutefois 100  $\mu\text{m}$ . Sous cette zone, l'eutectique ne présente pas de nitruration et l'alliage semble intact.

A l'issue des essais menés à 1300°C, tous les alliages sont nitrurés. Après 50 cycles, l'échantillon CrTa1 - D est nitruré sur une centaine de microns, et sur environ 150  $\mu\text{m}$  après 66 cycles. Les oxydes sont peu épais (30  $\mu\text{m}$ ) et souvent desquamés ce qui est révélateur d'un manque d'adhérence en conditions cycliques. Là où la couche d'oxydes subsiste, elle recouvre un faciès dentelé souvent rencontré avec ce type d'alliages. Plus à cœur, la phase de Laves présente un aspect caractéristique révélateur d'une importante pénétration d'azote.

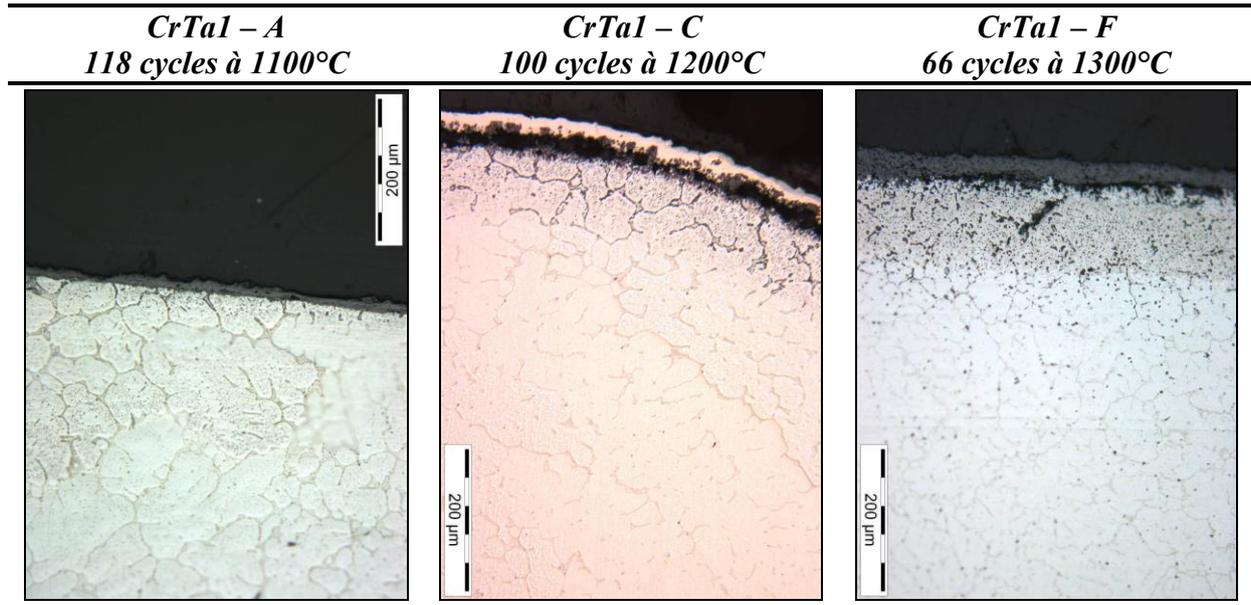


Figure 159 : Micrographies optiques des échantillons CrTa1 après oxydation cycliques entre 1100 et 1300°C

### 1.3.2 Essais d'oxydation cyclique selon le protocole SEVA

#### 1.3.2.a Alliages Cr-Ta-Si

Le comportement des alliages ternaires Cr-Ta-Si en conditions cycliques a été évalué conformément au protocole SEVA correspondant à 15 cycles de 23 heures à 1200°C et une heure à température ambiante.

Les pertes de masse des deux alliages Cr-Ta-Si étudiés suivent une évolution globalement linéaire en fonction du nombre de cycles :  $-4 \text{ mg} \times \text{cm}^{-2} \times \text{cycle}^{-1}$  pour l'échantillon à 3 wt.%Si et  $-2,3 \text{ mg} \times \text{cm}^{-2} \times \text{cycle}^{-1}$  pour celui à 1,5 wt.% (Figure 160).

Tout au long des différents cycles d'oxydation, l'échantillon Cr-9-1,5 manifeste des phénomènes d'écaillage des oxydes, tandis que dans le même temps ceux de l'échantillon allié à 3 wt.%Si desquament totalement. L'observation des faciès d'oxydation (Figure 162) montre que les deux alliages ternaires Cr-Ta-Si ont un comportement différent sur le long terme :

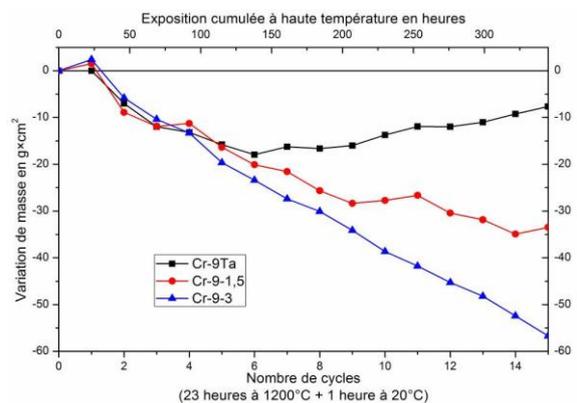


Figure 160 : Influence de la teneur en Si sur la tenue en oxydation cyclique à 1200°C d'alliages Cr-Ta-Si

- La couche de corrosion de l'alliage Cr-9-1,5 est constituée, en surface d'une série de strates d'oxydes et côté alliage d'une couche nitrurée sur environ 280  $\mu\text{m}$ . La nitruration est sans doute à l'origine du gain de masse observé au-delà du 3<sup>ème</sup> cycle d'oxydation.
- Aucune couche d'oxyde, ni nitruration en partie interne n'est visible sur l'alliage Cr-9 wt.%Ta-3 wt.%Si. Il présente par endroits une sous-couche, située immédiatement sous les oxydes et qui s'étend sur environ 5  $\mu\text{m}$  (Figure 161 et Figure 162). Les cartographies de répartition des éléments couplées aux analyses par microsonde électronique ont démontré la formation d'une couche enrichie en Si en surface d'alliage. Ces observations sont cohérentes avec les précédentes observations sur la formation à 1250°C de Cr<sub>3</sub>Si sous l'interface réactionnelle et à proximité des phases Cr<sub>2</sub>Ta contenant initialement d'importantes quantités de Si.

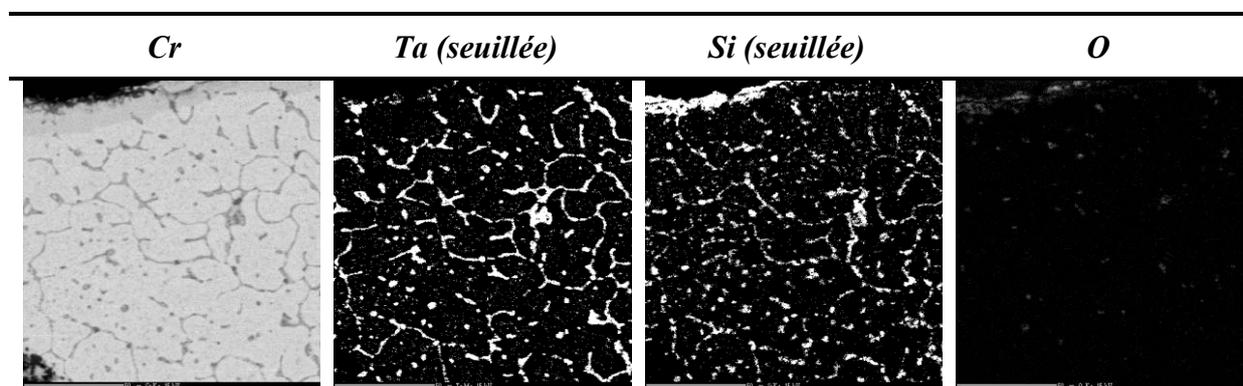


Figure 161 : Cartographies de répartition des éléments au sein d'un alliage Cr-9-3 après 15 cycles d'oxydation à 1200°C

Les pertes d'épaisseur calculées à l'issue des essais sont du même ordre de grandeur pour les deux nuances Cr-Ta-Si étudiées (Tableau 35). Toutefois, la vitesse d'oxydation ne peut être déterminée avec précision que pour l'alliage à 3 wt.%Si puisque seul ce dernier ne se nitrure pas, sachant que nous avons vu au Chapitre 3.III que la nitruration des échantillons entraîne une importante augmentation de volume. Sa perte d'épaisseur moyenne est d'environ  $0,25\mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$ .

Tableau 35 : Pertes de masses, épaisseurs nitrurées et perdues à l'issue des essais d'oxydation cyclique.

15 cycles	Perte de masse finale en $\text{mg}\times\text{cm}^{-2}$	Etendue de la nitruration en $\mu\text{m}$	Perte d'épaisseur par côté en $\mu\text{m}$
Cr-9%Ta (témoin)	-8	Totale	-40
Cr-9-1,5	-34	280	-100
Cr-9-3	-57	0	-90

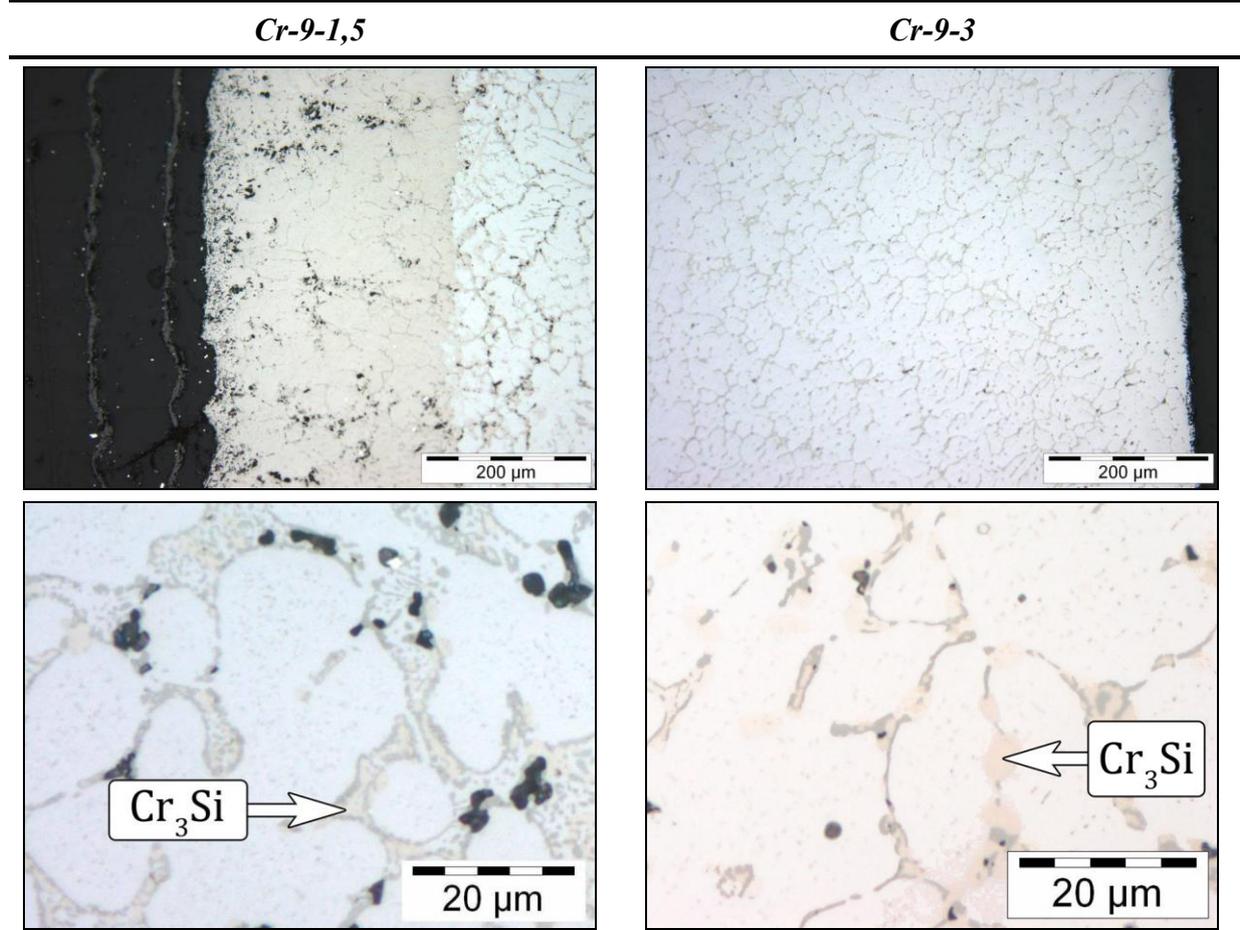


Figure 162 : Faciès d'oxydation des alliages Cr-Ta-Si et transformation des phases de Laves après 15 cycles de 23 heures à 1200°C

### 1.3.2.b Alliages CrTa1 et CrTa5

Plusieurs alliages de compositions CrTa1 (5 essais) et CrTa5 (1 essai) ont été soumis au protocole d'oxydation SEVA (cycles de 23 heures à 1200°C) pour tenter d'évaluer l'influence des éléments d'ajout sur le comportement en oxydation cyclique. Les résultats des essais sont reportés à la Figure 163.

L'ensemble des **alliages CrTa1** se comporte globalement de façon reproductible, avec une desquamation assez régulière des couches d'oxydes et une perte de masse finale du même ordre de grandeur que celle des alliages ternaires Cr-Ta-Si (Tableau 36).

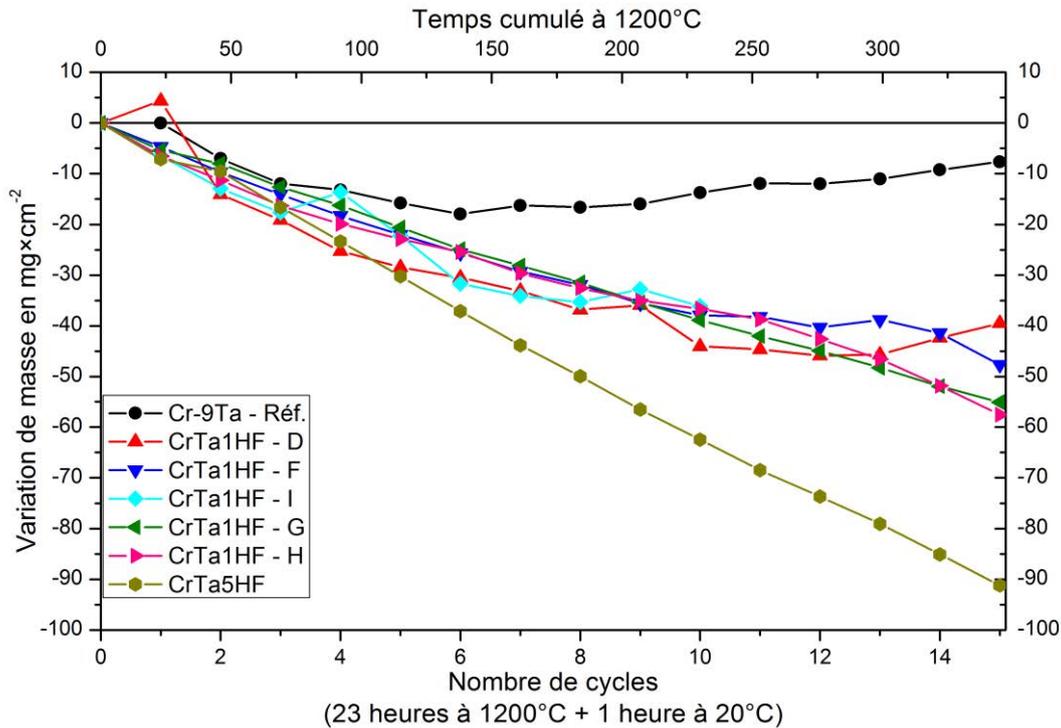


Figure 163 : Variation de masse des échantillons CrTa1 et CrTa5 au cours des essais d'oxydation cyclique à 1200°C

En dépit de ces similitudes au niveau des pertes de masse, les différents alliages de compositions CrTa1 ne présentent pas tous des faciès d'oxydation identiques. Ils peuvent être regroupés selon 3 types :

- Le premier correspond aux nuances qui se sont massivement nitrurées, soit les alliages « D » et « I ». L'alliage « D » est recouvert d'une succession de strates d'oxydes qui peut être liée à la reprise de masse observée sur les derniers cycles tandis que l'alliage « I » n'en présente plus. Côté alliage, on observe une zone de pénétration des oxydes limitée aux 10 premiers microns et une matrice massivement nitrurée, avec fissuration partielle des plaquettes. L'azote a également diffusé aux travers de la phase de Laves jusqu'à cœur de l'échantillon.
- La seconde typologie correspond aux alliages qui sont partiellement nitrurés (nuances « F » et « H »). Dans ce cas les oxydes sont majoritairement absents et on observe une oxydation interne des substrats au niveau des 50 premiers microns ainsi que localement au niveau des joints de grains sur une profondeur de 100 à 150  $\mu\text{m}$ . La nitruration des substrats est hétérogène : une petite partie des pièces ne présente pas de nitrure de chrome et dans ce cas les couches d'oxyde sont adhérentes tandis qu'à d'autres endroits la nitruration intervient sur plus de 400  $\mu\text{m}$ .

- Le comportement de l'alliage « G » correspond à celui du troisième type d'alliage. En dépit d'une perte de masse de manière régulière sur toute la durée de l'essai comme pour les autres alliages, il n'est pas nitruré (pas de couronne de Cr<sub>2</sub>N), comme l'alliage Cr-9-3 présenté au chapitre I.3.1. L'interface est altérée sur 5-10 μm. A cœur, l'échantillon ne présente que très peu de nitrures.

L'alliage **CrTa5** (contenant 4 wt.%Ni) est celui dont la perte de masse est la plus importante. Il est également un de ceux à s'être le plus nitruré à l'issue des 15 cycles imposés. De larges fissures transversales sont apparues, montrant encore une fois le caractère néfaste des nitrures de chrome sur la tenue mécanique des alliages étudiés. Les phases composant l'échantillon sont identiques à celles décrites après thermogravimétrie (Chapitre 6.I.1.3).

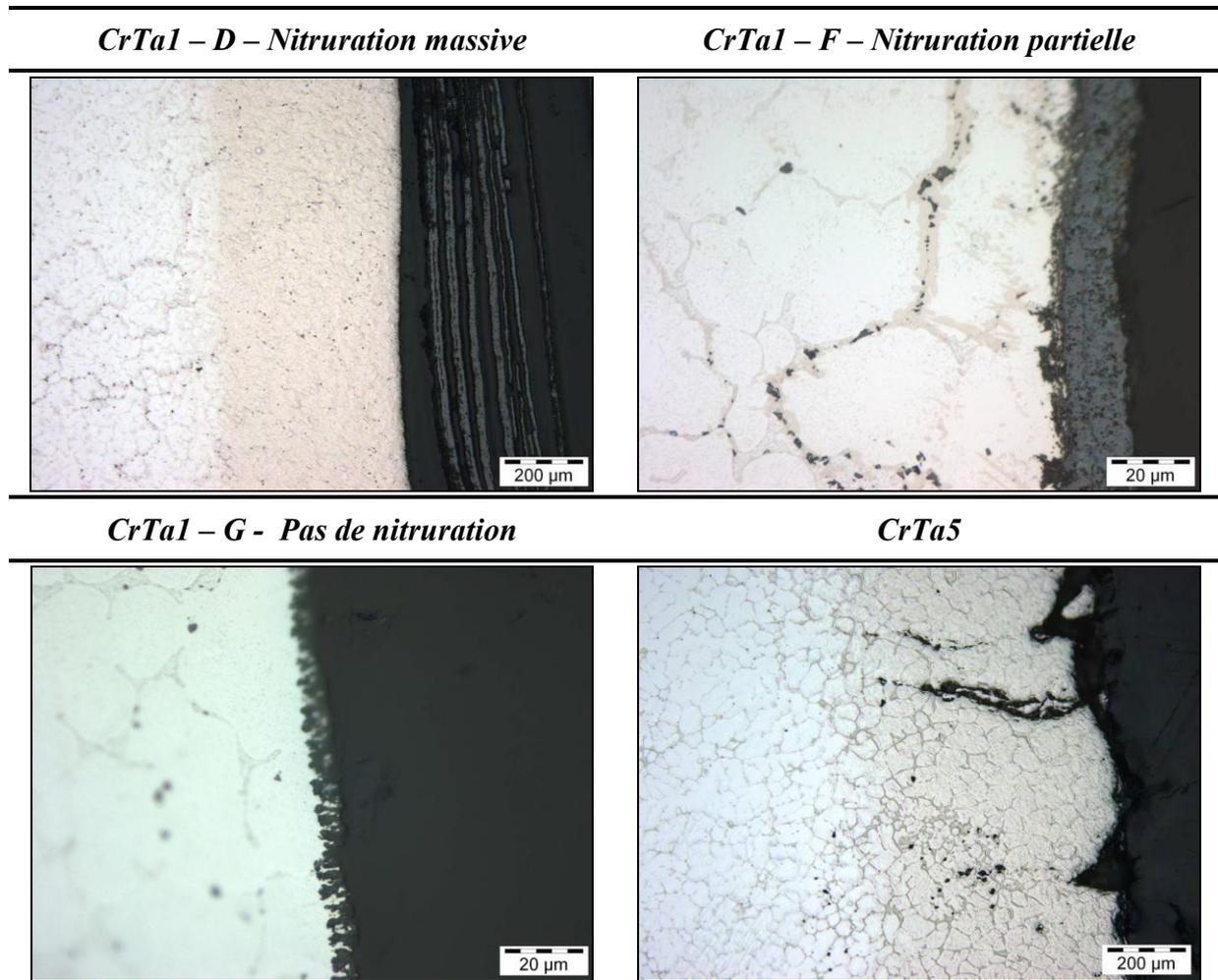


Figure 164 : Principaux faciès d'oxydation des alliages CrTa1 et CrTa5 après essais d'oxydation cyclique (15 cycles de 23 heures à 1200°C)

Tableau 36 : Pertes de masses, épaisseurs nitrurées et perdues à l'issue des essais d'oxydation cyclique pour les alliages CrTa1 et CrTa5.

	<i>Nombre de cycles à 1200°C</i>	<i>Perte de masse finale en mg×cm<sup>-2</sup></i>	<i>Épaisseur de la couronne de nitrures en μm</i>	<i>Perte d'épaisseur par coté en μm</i>
<i>CrTa1HF - D</i>		-40	465	-75
<i>CrTa1HF - F</i>	15×23 heures	-48	0 → 420	-100
<i>CrTa1HF - G</i>		-55	0	-150
<i>CrTa1HF - H</i>		-58	0 → 100	-90
<i>CrTa1HF - I</i>	10×23 heures	-36	630	-60
<i>CrTa5HF</i>	15×23 heures	-92	600	-
<i>BCo69 [1]</i>	10×24 heures	-350	-	-300

#### I.4 Discussion/Conclusions de l'étude du comportement en oxydation à l'air

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, l'une des principales limitations pour l'utilisation du chrome à l'air à très haute température est sa grande propension à se nitrurer lorsque la couche de chromine superficielle présente des défauts. La formation de Cr<sub>2</sub>N, entre autre sous la forme d'une couche épaisse, ne peut alors être évitée et la présence de ce composé accentue la fragilité déjà élevée du chrome à température ambiante.

L'ajout de **tantale** à la solution solide ne modifie pas fondamentalement ce comportement. Les épaisseurs nitrurées sont semblables à celles observées sur du chrome pur à température et temps d'exposition équivalents. Néanmoins, lorsque la solidification, comme c'est le cas pour l'alliage Cr-9Ta par exemple, mène à la formation du constituant eutectique Cr-Cr<sub>2</sub>Ta, la nitruration est moins systématique. Cette amélioration, toute relative, paraît liée à un meilleur ancrage des couches de chromine à la surface de l'alliage.

A l'opposé, l'ajout de **zirconium** modifie sensiblement la morphologie des couches superficielles qui apparaissent feuilletées (alternance de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de ZrO<sub>2</sub>). La nitruration des alliages au zirconium est ainsi très importante. A la lueur de nos expériences, il est difficile de dire si le fait qu'il gêne la formation de couches compactes est à l'origine des résultats obtenus ou si le zirconium accélère la diffusion de l'azote dans le chrome. Dans tous les cas, l'effet d'ancrage des couches d'oxydes qui était initialement recherché n'est pas obtenu.

Des ajouts de **silicium** se sont donc révélés indispensables pour limiter la nitruration de la matrice de chrome. Cet élément, additionné aux alliages binaires Cr-Ta, améliore nettement

leur tenue en oxydation à 1300°C. Il ne permet pas d'éviter la fissuration de la couche d'oxyde, mais il influe favorablement sur sa cicatrisation rapide. L'allure des thermogrammes est alors globalement parabolique. Cet effet positif est vérifié pour des teneurs en silicium au moins égales à 1,5 wt.%.

La phase de Laves contenue dans le constituant eutectique Cr-Cr<sub>2</sub>Ta est parfois nitrurée. La nitruration de cette phase devrait toutefois moins poser problème que celle de la matrice du point de vue des propriétés mécaniques, comme semblent le montrer les résultats des essais mécaniques effectués jusqu'à des durées d'exposition allant de 250 heures à 1250°C.

Dans le cas des alliages à 3 wt.% de silicium, l'oxydation du chrome entraîne un enrichissement en silicium sous l'interface métal-oxyde et pour des expositions de longue durée (250 heures). La limite de solubilité du silicium dans le chrome ne dépassant pas 4 wt.% à 1300°C, on observe très la formation de la phase Cr<sub>3</sub>Si, très résistante à l'oxydation (chapitre 3), au voisinage de cette l'interface.

Le **molybdène** et le **tungstène** (CrTa1 et CrTa4), ajoutés à l'alliage dans le but de les ductiliser à basse température, améliorent un peu la tenue en oxydation isotherme comparativement aux alliages ternaires Cr-Ta-Si, en dépit du fait que les interfaces métal-oxyde paraissent très irrégulières.

En oxydation cyclique, l'adhérence des couches d'oxyde est limitée. Elle est légèrement améliorée lorsque l'alliage se niture. Elle est nulle lorsque l'alliage contient 3wt%Si. Toutefois l'alliage mis à nu dans ces conditions a les mêmes caractéristiques que l'alliage initial. Il peut donc reformer une couche d'oxyde protectrice efficace à chaque cycle. En conséquence, comparativement aux échantillons étudiés par Michon et testés dans des conditions identiques [1], les pertes de masse des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta sont 5 fois moindre.

## **II. Essais de corrosion par les fontes de verre**

La finalité de l'étude des alliages base chrome était leur utilisation dans la fabrication d'outillage haute température pour l'industrie du verre. En complément de l'étude de leur comportement en oxydation haute température il était donc indispensable d'estimer leur résistance à la corrosion dans le milieu verre fondu.

Deux types de verres ont été utilisés dans ce but, leurs compositions ont été présentées au sein du Tableau 10.

Le verre C3 est un verre de type sodo-calcique ne contenant que très peu d'oxydant actif. Ce verre présente une forte teneur en espèces modificatrices de réseau ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,...) qui le rendent très fluide aux températures d'essai de 1200 et 1300°C. Il est utilisé en fibrage à une température « modérée », de l'ordre de 1050°C.

L'autre verre utilisé est le *THA*, Très Haute Alumine ; il est plus « réfractaire » que le verre C3. Il ne peut être fibré qu'à partir de 1200°C, compte tenu de sa viscosité plus élevée à température équivalente. Il contient par ailleurs de l'oxyde de fer au degré +III, à hauteur de 5 % massique environ, ce qui lui confère un caractère oxydant marqué.

Deux types d'essais ont été menés. Les premiers ont consisté à immerger des échantillons dans le verre pour en déduire les vitesses de dissolution et observer les faciès de corrosion. Les seconds visaient à caractériser les mécanismes de corrosion par des techniques électrochimiques.

## II.1 Essais d'immersions

Les compositions retenues pour cette étude sont les alliages Cr 9 wt.%Ta, les échantillons CrTa1 et CrTa2, ces deux derniers présentant par ailleurs des comportements en oxydation satisfaisants, ainsi que des alliages industriels TaTiC4. Deux températures d'expérimentation ont été retenues, 1200°C et 1300°C, avec des durées d'essais comprises entre 2 heures et 200 heures.

Préalablement aux essais, les échantillons ont été découpés à la micro tronçonneuse afin de s'assurer que leurs faces soient bien parallèles. Les alliages étaient ensuite scellés en position verticale au fond d'un creuset en alumine, selon la procédure décrite au Chapitre 2.V.2 puis recouverts de verre industriel C3 ou *THA*. Les mesures de perte d'épaisseur qui sont effectuées après les expositions à haute température sont déduites d'observations des coupes transverses au microscope optique et permettent d'évaluer la vitesse de corrosion.

### II.1.1 Alliage binaire Cr-9 wt.%Ta

Le Tableau 37 présente les résultats obtenus aux deux températures étudiées. On remarque que les vitesses de corrosion des alliages immergés dans le verre C3 sont particulièrement élevées comparativement à celles qui sont observées dans le verre *THA*. On observe par ailleurs que dans ce dernier verre, les vitesses de corrosion à 1200°C comme à 1300°C sont toutes situées dans la gamme d'incertitude des mesures.

Les faciès de corrosion des alliages observés après les différents essais d'immersion sont regroupés Figure 165 et Figure 166 pour les verres C3 et THA respectivement.

Dans le verre C3, après 2 heures d'exposition à 1200pC l'échantillon est recouvert d'une couche de chromine quasi continue. Par contre cette dernière n'est plus observée après 24 heures d'exposition à cette température. L'interface de l'échantillon est alors très perturbée et de nouvelles phases se forment dans le verre à proximité de l'interface alliage/verre. Un faciès identique est observé pour l'échantillon exposé à 1300pC. La taille des phases formées à proximité de l'interface est cependant plus élevée.

Tableau 37 : Essais d'immersion dans les verres C3 et THA pour l'alliage Cr-9 wt.%Ta

Verre	Température en °C	Durée en heures	Vitesse de corrosion†† en $\mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$
C3	1200	2	$0,5 \pm 5,2$
THA	1200	2	$-3,7 \pm 4,7$
C3	1200	24	$4,4 \pm 0,4$
THA	1200	24	$-0,2 \pm 0,4$
C3	1300	2	$12,8 \pm 4,7$
THA	1300	2	$4,4 \pm 4,9$

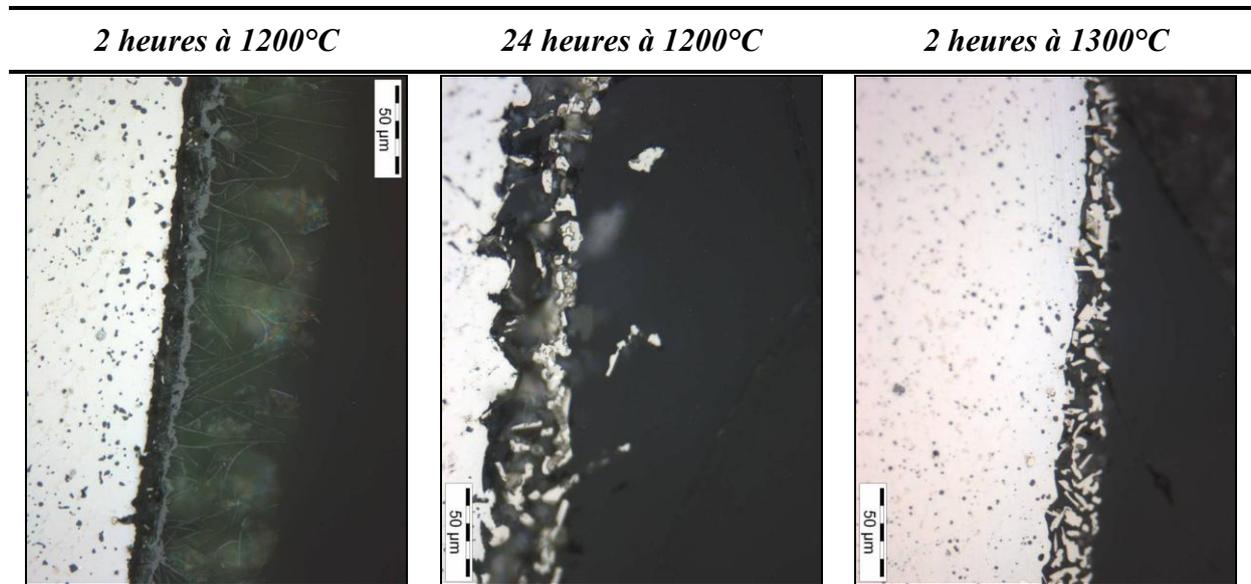


Figure 165 : Faciès de corrosion d'alliages Cr-9 wt.%Ta après immersion dans le verre C3

†† Des erreurs de mesures systématiques sont prises en compte : 10  $\mu\text{m}$  pour l'épaisseur initiale et 0,5% pour la mesure finale réalisée au microscope optique.

Dans le verre *THA*, une couche de chromine compacte et continue est observée à 1200°C quelle que soit la durée d'exposition. A 1300°C, cette couche est toujours présente mais elle n'est plus compacte. De fins cristaux en forme d'aiguilles se forment dans le verre à l'interface métal/verre. Au sein du verre on trouve par ailleurs de gros cristaux d'oxydes contenant du chrome et du fer, au voisinage desquels sont présents des nodules de fer métallique.

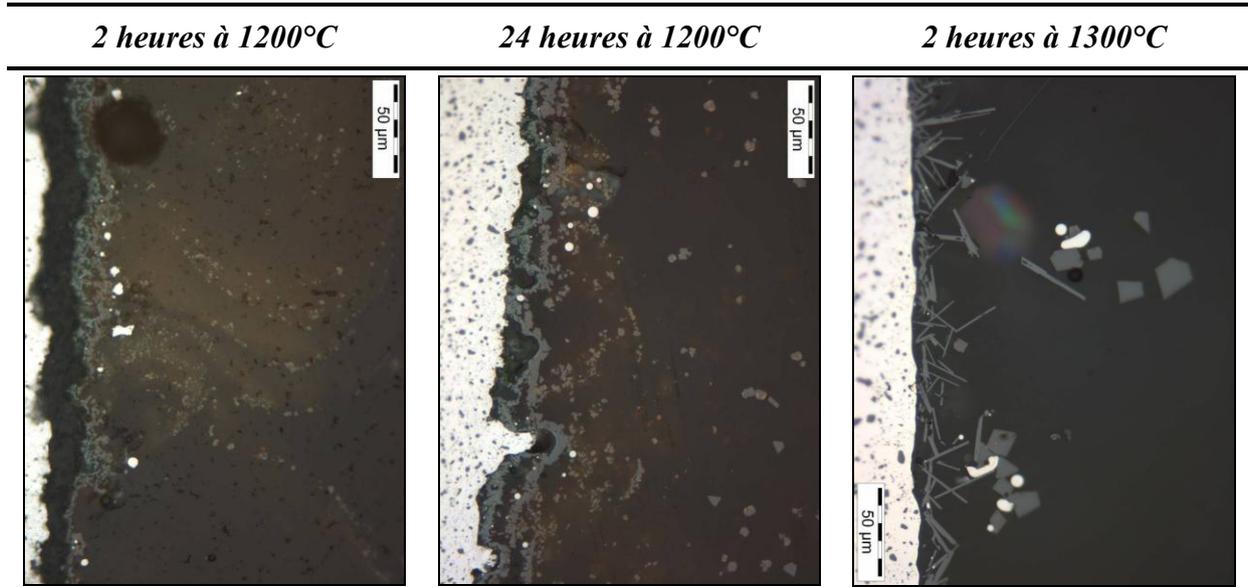


Figure 166 : Faciès de corrosion des alliages Cr-9 wt.%Ta après immersion dans le verre industriel *THA*

L'évolution de la répartition des constituants dans la zone de corrosion a été déterminée, par analyse à la microsonde.

Pour ce qui concerne le verre *C3*, les résultats de ces analyses montrent une accumulation d'oxyde de chrome dans le verre (gradient de 4 à 7 at.%) à 1200°C après 24 heures d'immersion à l'interface métal-verre. La présence de tantale en faible teneur est également décelée au voisinage de cette interface.

La nature des précipités identifiés à l'interface métal-verre n'a pu être déterminée avec précision. Au vu des résultats de Carton *et al.* [100], il est toutefois probable que ce soient des borures de tantale ou de chrome.

Dans le verre *THA*, une couche de chromine plus ou moins couvrante est présente à la surface de l'alliage. Dans le verre, au dessus de cette couche, les teneurs en chrome mesurées sont très faibles, de l'ordre du seuil de détection. La formation de précipités d'oxydes contenant du fer et du chrome ainsi que de nodules de fer, se traduit par des gradients de concentration en fer qui s'étendent sur des distances d'autant plus grandes de l'interface que la température

augmente. Les concentrations en Ta dans le verre sont quasi nulles à 1200°C, et elles sont à 1300°C du même ordre de grandeur que celles observées dans le verre C3.

Les profils de concentrations tracés dans la partie « substrat » des alliages ne montrent par ailleurs aucune évolution notable quels que soient la température d'exposition, la durée d'essai et le verre étudié.

### II.1.2 Alliages CrTa1, CrTa2 et TaTiC4

Deux compositions d'alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta ont été testées à 1200°C et 1300°C. Ces compositions diffèrent principalement par la teneur en molybdène qui est légèrement plus faible dans l'échantillon CrTa2 (5 wt.% contre 7,5 wt.%) mais les microstructures restent toutefois très similaires. C'est la difficulté à obtenir des alliages de bonne qualité qui nous a conduit à utiliser deux nuances au lieu d'une seule prévue initialement.

L'alliage TaTiC4 utilisé actuellement par Saint-Gobain a été testé dans les mêmes conditions comme référence. Des creusets de plus grandes dimensions ont été utilisés ici afin de s'assurer que la composition du verre ne soit pas modifiée sur des durées d'exposition allant jusqu'à 250 heures.

Les résultats obtenus sont rassemblés au Tableau 38. On remarque qu'en milieu verre C3 les vitesses de corrosion sont à nouveau importantes mais aucune influence nette de la température d'essai ne peut toutefois être mise en évidence. En effet, les valeurs mesurées sont du même ordre à 1200 comme à 1300°C, à durée d'immersion comparable.

Tableau 38 : Essais d'immersion dans les verres C3 et THA pour CrTa1, CrTa2 et TaTiC4

<i>Echantillon</i>	<i>Verre employé</i>	<i>Durée d'immersion en heure</i>	<i>Température d'immersion en °C</i>	<i>Perte d'épaisseur moyenne par côté en μm</i>	<i>Vitesse de corrosion estimée en μm×h<sup>-1</sup></i>
<i>CrTa2</i>	<i>C3</i>	20	1200	-131,8	5,5 ± 0,4
<i>CrTa2</i>	<i>THA</i>	20	1200	-23,5	1,0 ± 0,2
<i>CrTa1</i>	<i>C3</i>	200	1200	-364,3	1,8 ± 0,2
<i>CrTa1</i>	<i>THA</i>	200	1200	+2,00	-0,01 ± 0,02
<i>CrTa1</i>	<i>C3</i>	8	1300	-86,2	10,8 ± 0,8
<i>CrTa1</i>	<i>THA</i>	8	1300	-	-
<i>CrTa1</i>	<i>C3</i>	24	1300	-125,2	5,2 ± 0,5
<i>CrTa1</i>	<i>THA</i>	24	1300	-6,9	0,3 ± 0,2
<i>TaTiC4</i>	<i>C3</i>	255	1200	-1,1	0,0 ± 0,1
<i>TaTiC4</i>	<i>THA</i>	255	1200	-15,4	0,1 ± 0,1

Les vitesses de corrosion dans le verre *THA* sont quant à elles toujours très faibles, en tout cas situées à l'intérieur de la plage des erreurs de mesure.

En comparaison, l'alliage TaTiC<sub>4</sub> présente dans les deux milieux *C3* et *THA* des vitesses de corrosion nulles. Aucune perte d'épaisseur significative n'a été mise en évidence à 1200°C.

Les faciès de corrosion des échantillons après essais sont présentés aux Figure 167 et Figure 170.

Dans le verre *C3*, aucun des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta n'est recouvert d'une couche d'oxyde protectrice. Tous montrent la présence à l'interface métal-verre d'une couche spongieuse dont l'épaisseur augmente avec le temps, à 1200°C (Figure 167) comme à 1300°C. La micrographie présentée à la Figure 168 illustre ce phénomène et met en exergue la dissolution préférentielle de la phase de Laves Cr<sub>2</sub>Ta qui peut conduire à la structure spongieuse observée. La coloration bleue du verre observée en microscopie optique au voisinage de l'échantillon exposé à 1300°C, est caractéristique de la présence de chrome au degré d'oxydation +II (Figure 169), donc d'un état fortement réduit du verre.

L'alliage TaTiC<sub>4</sub> s'est décarbure sur près de 200 µm mais la surface de l'alliage n'est que très peu détériorée à l'issue de ce test.

Dans le verre *C3*, les profils de concentrations réalisés à la microsonde montrent que les teneurs en Ta et en chrome diminuent lorsqu'on s'éloigne de la surface des alliages. Le chrome est soluble dans le verre *C3* : 3 wt.%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont mesurés à 300 µm de l'alliage après 200 heures à 1200°C et seulement 1,1 wt.% à 500 µm et au-delà.

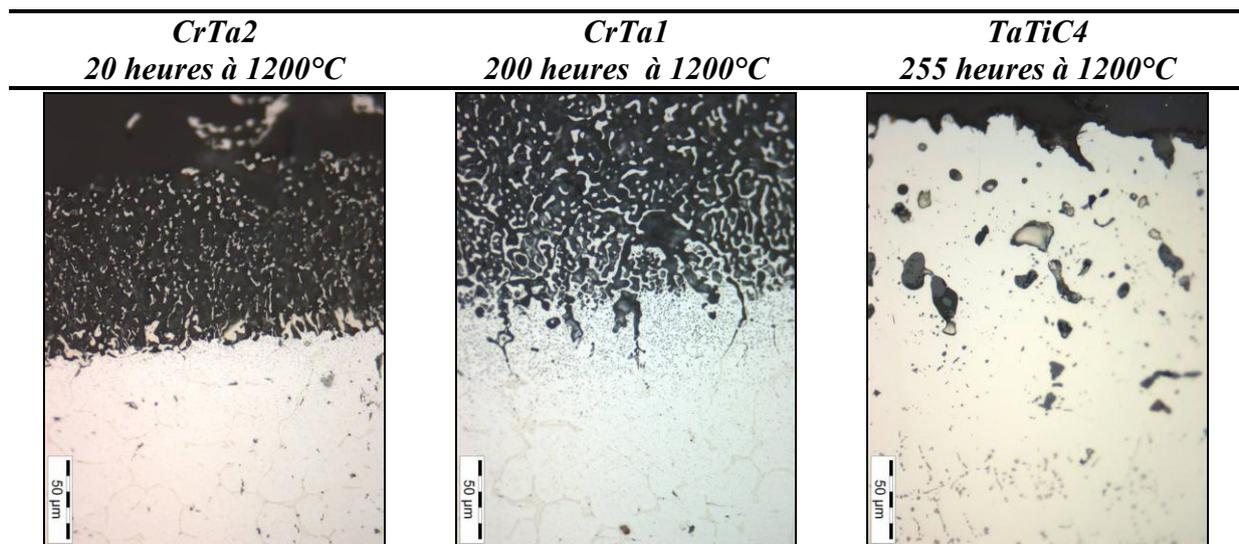


Figure 167 : Faciès de corrosion des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta et TaTiC<sub>4</sub> à 1200°C dans du verre industriel C3 à 1200°C

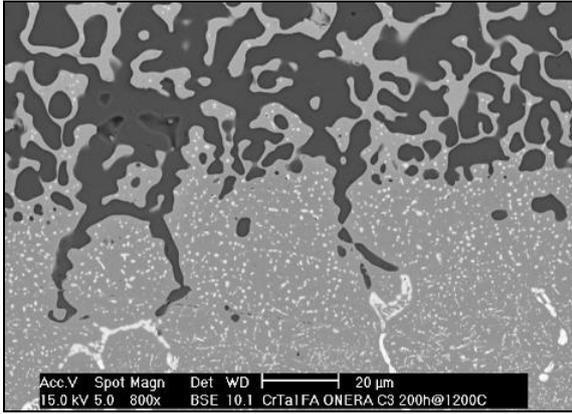


Figure 168 : Interface métal/verre d'un alliage CrTa1 après 200 heures dans le verre C3 à 1200°C

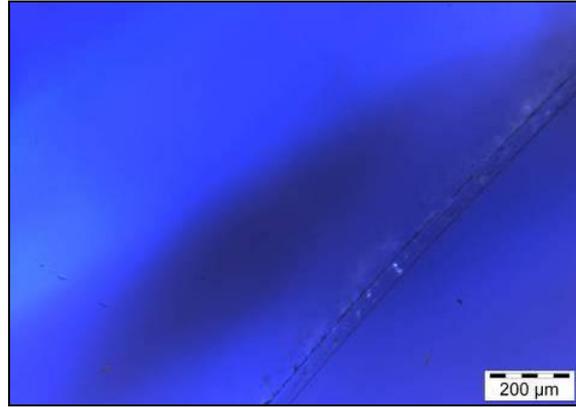


Figure 169 : Mise en évidence de la présence d'espèces Cr<sup>+II</sup> au sein du verre C3 à 1300°C

Dans le verre *THA*, une couche d'oxyde est observée sur l'ensemble des échantillons. Au vu des pertes d'épaisseur très faibles mentionnées ci-dessus, cette couche doit rendre ces alliages passifs. Son adhérence et sa compacité semblent plus élevées à 1200°C (Figure 170) qu'à 1300°C (Figure 171). Une légère oxydation interne limitée est observée sous la couche d'oxyde. Elle n'affecte que les phases de Laves primaires et secondaires et ne se manifeste que sur une centaine de microns après 200 heures d'immersion. A 1300°C, l'oxydation est nettement plus rapide avec une centaine de microns affectés après 24 heures d'exposition. L'interface de l'alliage ressemble alors à celle observée lors des essais d'oxydation à l'air.

Pour l'alliage TaTiC4, la couche d'oxyde semble moins protectrice et de nombreux nodules de fer ainsi que des spinelles Fe-Cr sont présents à l'aplomb de cette couche. Les 50 premiers microns sont marqués par une oxydation interne modérée.

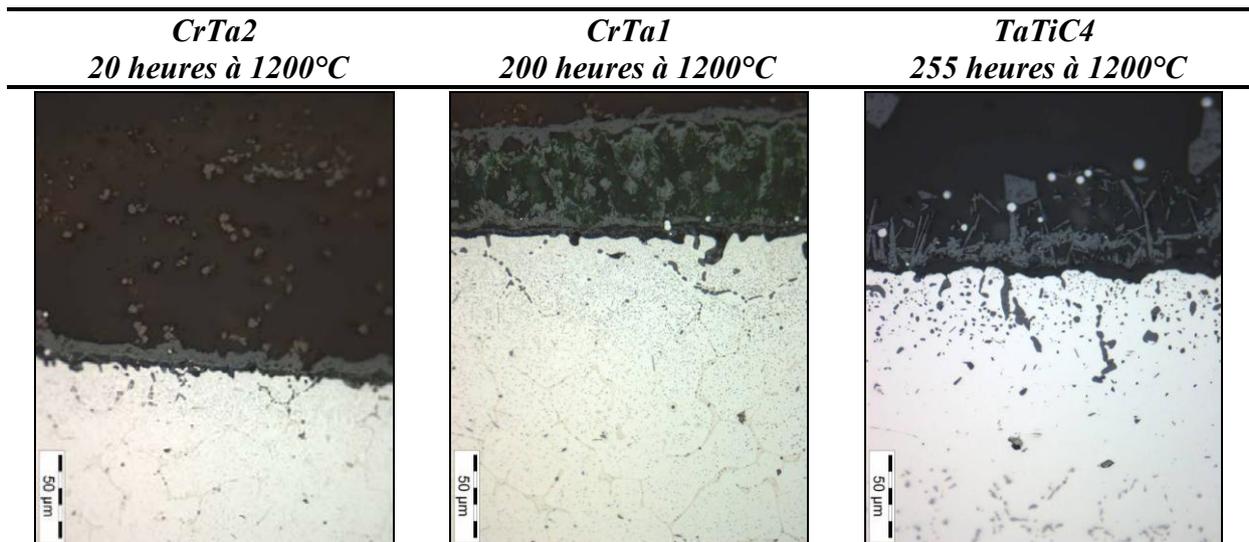


Figure 170 : Faciès de corrosion des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta et TaTiC4 à 1200°C immergés dans du verre industriel *THA*

8 heures à 1300°C

24 heures à 1300°C

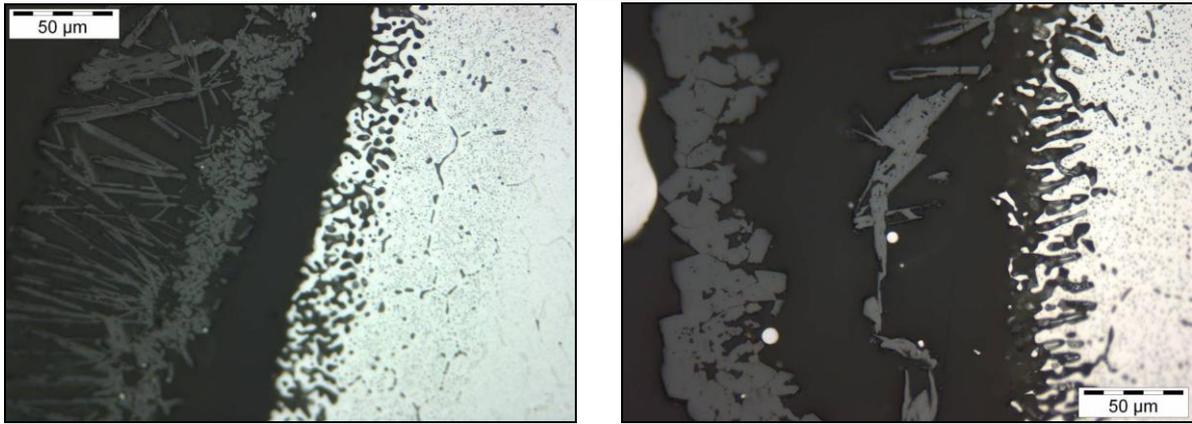


Figure 171 : Faciès de corrosion des alliages Cr-Cr<sub>2</sub>Ta immergés à 1300°C (THA)

La chromine est très peu soluble dans le verre *THA* puisqu'on n'y décèle des teneurs en chrome inférieures à 0,1 wt.% à quelques centaines de microns de l'échantillon. A proximité de l'échantillon et jusqu'à environ 100 µm dans le verre, des oxydes mixtes de chrome et de fer sont visibles ainsi que des nodules de fer métallique.

Les analyses réalisées dans le substrat des alliages immergés dans le verre *C3* montrent que ce sont les phases riches en tantale qui disparaissent en premier. Cet élément n'est en effet pratiquement plus présent à la périphérie des échantillons (<1 wt.%) où les phases de Laves ont été totalement dissoutes (Figure 172). Un gradient en Mo est observé sous l'interface métal/verre sur les 40 premiers microns après 200 heures à 1200°C et sur 20 µm après 20 heures à 1300°C. Le molybdène tend à s'accumuler à l'interface avec le verre. Les teneurs au cœur de l'échantillon ne sont pas affectées par les essais.

En ce qui concerne les essais en milieu *THA*, on observe également des gradients en molybdène sur 20 µm après 20 heures à 1200°C et sur 40 microns après 200 heures à 1200°C sous les couches d'oxydes. Au-delà, aucune modification des compositions n'est notée.

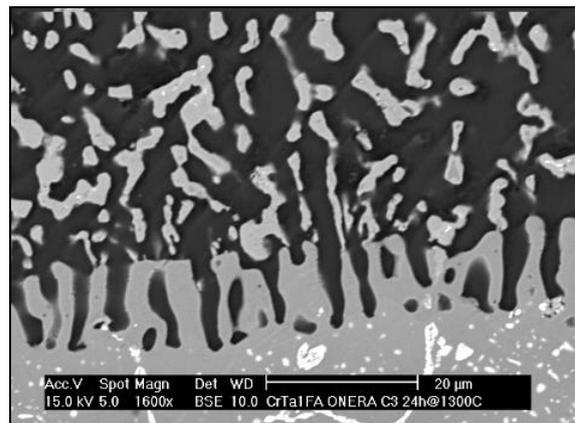


Figure 172 : Echantillon CrTa1 après 24 heures à 1300°C dans du verre *C3* – Disparition des phases de Laves.

## II.2 Essais électrochimiques en milieux silicates fondus

Pour compléter les essais d'immersion et obtenir des informations sur les mécanismes de corrosion mis en jeu, nous avons entrepris l'étude électrochimique du comportement des alliages Cr 9 wt.%Ta et CrTa1 dans le verre *THA* à 1200°C.

Préalablement aux essais, les alliages ont été préparés sous forme de barreaux de 6 mm de diamètre, polis jusqu'à une granulométrie 4000 et montés en électrodes comme présenté au Chapitre 2.V.3.2.c.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un montage à trois électrodes (électrode de travail, contre électrode de platine et électrode de référence en zircone). Les potentiels libres ( $E_{cor}$ ) ont été suivis pendant 1h 30 et des mesures de résistances de polarisation ( $R_p$ ) réalisées toutes les 30 minutes. Ces mesures sont non destructives et permettent de s'assurer qu'un état stationnaire est établi à la surface de l'électrode, état requis pour l'enregistrement des courbes de polarisation  $I = f(E)$ .

Des électrodes de chrome commercial (élaboré par *HIP*) ont également été préparées à titre de comparaison dans le cadre de cette étude sachant que le comportement du chrome a déjà fait l'objet d'une étude électrochimique au laboratoire, avec des verres de compositions voisines du verre *THA* (Carton *et al.* [100]).

### II.2.1 Suivis de potentiel et mesures de $R_p$

Les Figure 173(a-c) rassemble les résultats des mesures de suivis de potentiel et de résistance de polarisation pour le chrome, l'alliage Cr-9 wt.%Ta et CrTa1.

Le potentiel de corrosion du chrome pur, très négatif en début de mesure (-1150 mV), augmente pour atteindre assez rapidement -950 mV. Cette évolution traduit le fait que d'une part les réactions à l'interface métal-verre s'équilibrent assez rapidement et que d'autre part le matériau devient plus noble quand le contact chrome-verre se prolonge.

Les 3 valeurs de  $R_p$  déterminées dans ces conditions sont semblables ( $30 \Omega \times cm^2$ ). Bien qu'inférieures aux valeurs de Carton *et al.* ( $150 \Omega \times cm^2$ ) [100], obtenues sur du chrome rendu passif par une étape de préoxydation à l'air, ces valeurs confirment que le chrome à 1200°C est capable de se passiver dans le verre *THA*.

Pour les alliages contenant du tantale, les potentiels de corrosion obtenus après 1h30 d'immersion sont en général plus faibles, de l'ordre de -1150 mV. Comme pour le chrome, ils

ont tendance à augmenter tout au long de l'essai. Après 20 heures d'immersion, pour les alliages Cr-9 wt.%Ta et CrTa1, ils atteignent respectivement -500 et -800 mV.

Les résistances de polarisation sont du même ordre de grandeur que celles du chrome. Après 20 h, pour ces deux alliages elles sont en effet de 35 et 50 Ω×cm<sup>2</sup> respectivement.

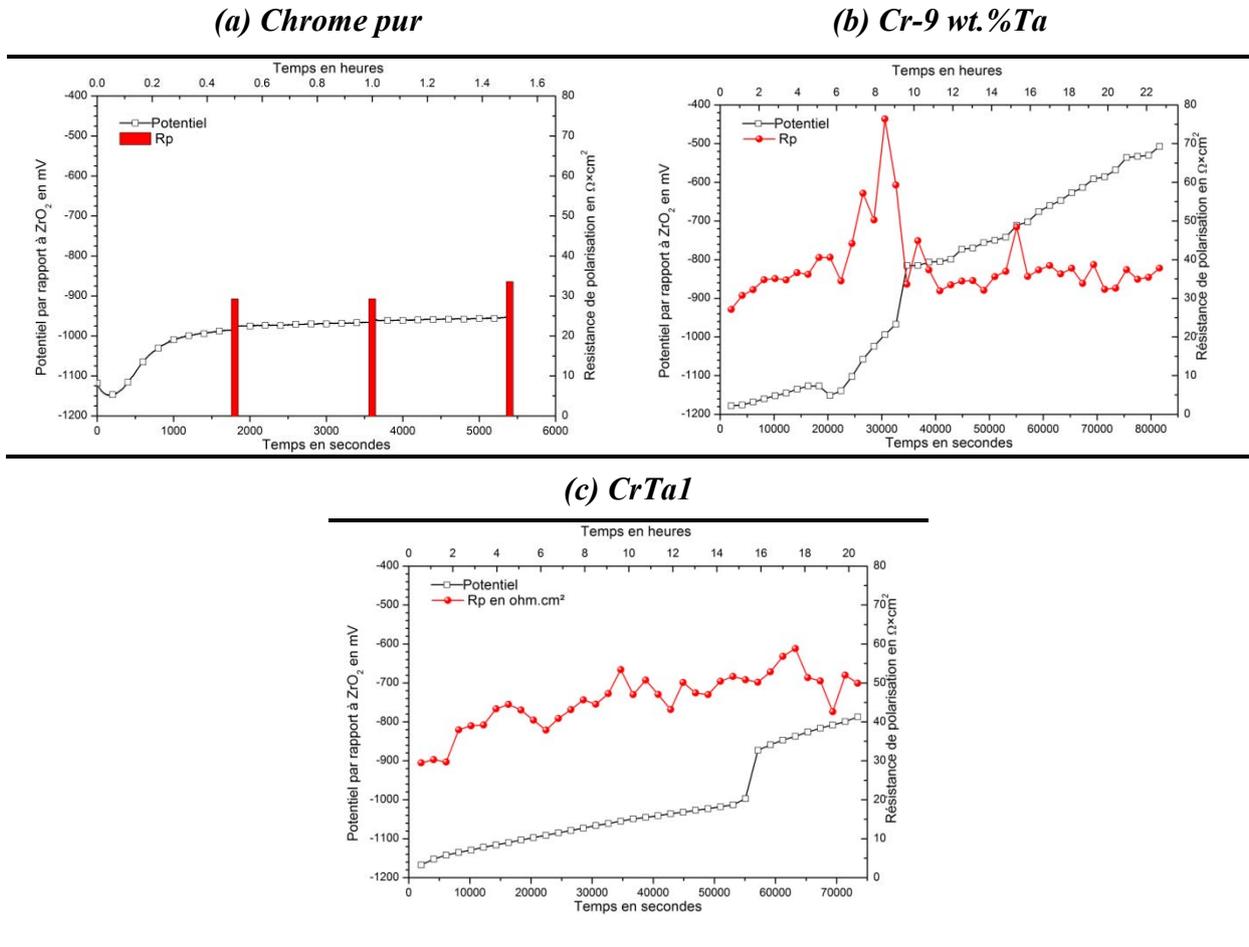


Figure 173 : Suivis de potentiel et de la résistance de polarisation dans le verre THA à 1200°C

### II.2.2 Tracé des courbes Intensité-Potentiel

Les courbes  $I = f(E)$  ont été tracées entre -20 mV/ $E_{cor}$  et +500 mV/ $E_{ZrO_2}$  (Figure 174 (a) et (b)), et pour deux durées d'immersion (1h 30 et 20h), sauf dans le cas du chrome pur pour lequel un seul tracé a été effectué après 1 h 30.

Dans ce dernier cas, lorsque l'électrode est portée à un potentiel supérieur à son potentiel de corrosion, la densité de courant atteint assez rapidement  $2 \times 10^{-3} A \times cm^{-2}$  et reste sur un palier correspondant à cette valeur jusqu'à un potentiel d'environ 0 V/ $E_{ZrO_2}$ . Même si cette densité de courant est élevée, ce résultat confirme le caractère passif du chrome dans ces conditions d'essai.

Au delà de 200 mV, l'augmentation de la densité de courant est très probablement liée à la transpassivation, c'est-à-dire à l'oxydation anodique du chrome +III au degré +VI. La formation des espèces solubles correspondantes conduit à la dissolution de la couche protectrice et à la reprise de l'oxydation anodique comme a pu le montrer Carton [100].

Les courbes  $I = f(E)$  des échantillons Cr-9 wt.%Ta et CrTa1 tracées après 1 h 30 d'immersion sont légèrement différentes, l'une est caractéristique d'un matériau plutôt actif (CrTa1) et l'autre d'un matériau passivable. Il suffira d'appliquer une surtension anodique appropriée (ici  $> 400 \text{ mV}/E_{cor}$ ) à l'alliage Cr-9 wt.%Ta pour le rendre passif.

Ces résultats sont confirmés par le tracé des courbes  $I = f(E)$  après 20 heures d'immersion (Figure 174-b). Dans ce cas, le potentiel de corrosion de l'alliage Cr-9 wt.%Ta est décalé vers des valeurs plus élevées et aucun pic anodique n'est observé. Cet échantillon est donc passif à son potentiel de corrosion. Pour l'alliage CrTa1, on obtient une courbe assez voisine de celle qui est obtenue après 1 h 30 d'immersion. Ce résultat confirme que l'alliage n'est pas passif dans ces conditions. L'augmentation du potentiel de corrosion et des  $R_p$  peuvent dans ce cas être attribuées plutôt à une modification de composition de l'échantillon qu'au développement d'une couche protectrice superficielle.

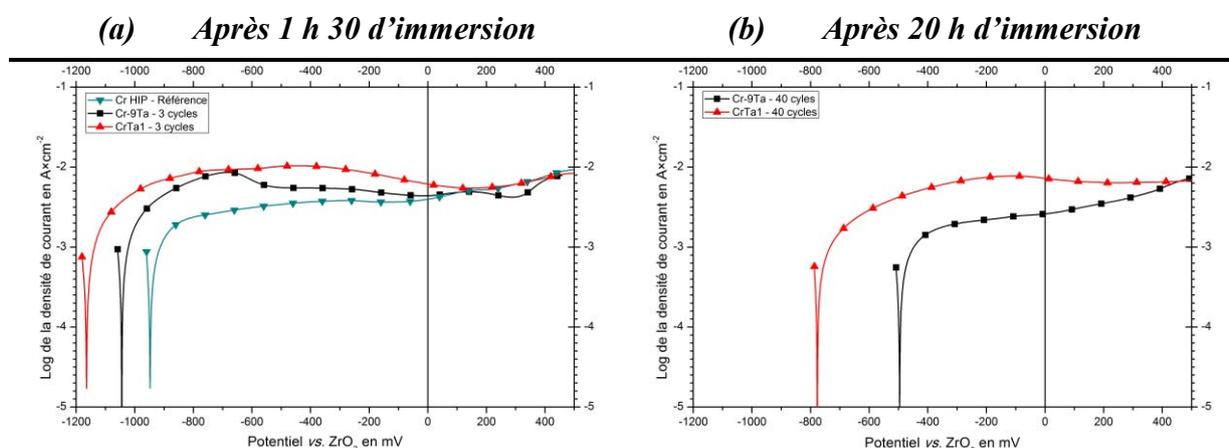


Figure 174 : Courbes Intensité-Potentiel du chrome, de Cr-9 wt.%Ta et de CrTa1 après 1h30 d'immersion (a) et après 20h d'immersion (b) dans le verre THA à 1200°C

### II.2.3 Effet d'une préoxydation

Des essais électrochimiques dans les mêmes conditions expérimentales ont été réalisés sur des échantillons Cr-9 wt.%Ta et CrTa1 ayant subi un traitement de préoxydation. Ce dernier consiste à positionner les électrodes au-dessus du creuset avant la chauffe et à les introduire dans le verre une fois que celui-ci est fondu. Dans ces conditions, les échantillons subissent

une préoxydation à l'air d'environ 2 heures à 1200°C, entraînant la formation d'une mince couche superficielle de chromine.

Dès immersion dans le verre, le potentiel de l'échantillon CrTa1 est très élevé (-50 mV). Il évolue ensuite rapidement pour se stabiliser après environ 30 minutes aux environs de -190 mV. La résistance de polarisation initiale est supérieure à 150 Ω×cm<sup>2</sup> et diminue avec le temps d'immersion pour atteindre 130 Ω×cm<sup>2</sup> en fin d'essai. Ces valeurs traduisent le caractère protecteur de l'oxyde développé à l'air.

Dans le cas de l'alliage binaire Cr-Ta en revanche, le traitement de préoxydation ne semble pas avoir eu d'influence. Les valeurs de  $E_{cor}$  et  $R_p$  mesurées et la courbe intensité potentiel enregistrée sont comparables à celles correspondant à un échantillon nu.

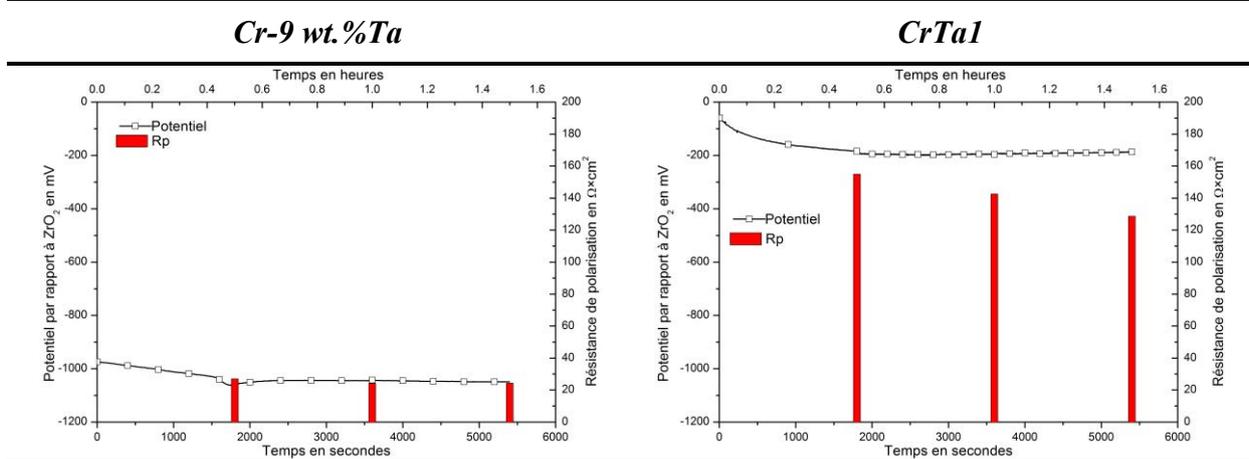


Figure 175 : Suivis de potentiels et des résistances de polarisation des alliages Cr-9 wt.%Ta et CrTa1 préoxydés immergés dans le verre THA à 1200°C

Pour les deux alliages, la couche de chromine formée lors du traitement de préoxydation est observée à l'interface alliage/verre. Elle est parfaitement dense, adhérente et continue dans le cas de l'alliage CrTa1, ce qui confirme son caractère passif. Dans le cas de l'alliage binaire Cr-Ta, elle est fortement convolutive et totalement décollée du substrat. La présence d'aiguilles d'oxyde dans le verre au voisinage de l'alliage confirme par ailleurs le processus de dissolution active mis en évidence par les mesures

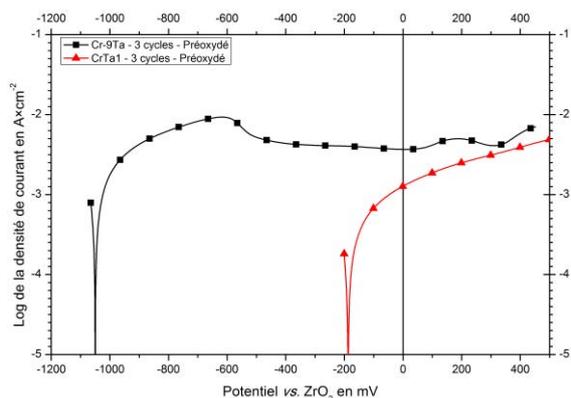
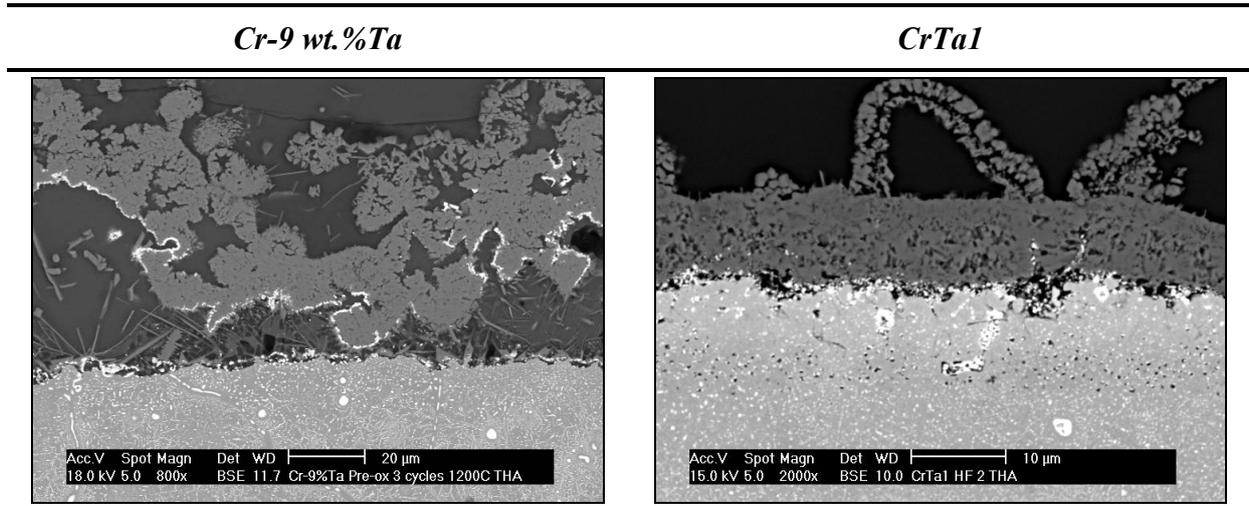


Figure 176 : Courbes Intensité-Potentiel de Cr-9 wt.%Ta et de CrTa1 après préoxydation et 2 heures d'immersion dans le verre THA à 1200°C

électrochimiques.



*Figure 177 : Micrographies d'alliages Cr-9 wt.%Ta et CrTa1 préoxydés après 2h d'immersion dans du verre THA à 1200°C*

### II.3 Discussion

Les comportements en corrosion des alliages CrTa sont très distincts dans les deux types de verres industriels étudiés, qui sont par ailleurs très différents, tant par leur composition que par leurs propriétés physico-chimiques.

Le verre C3 présente une forte teneur en espèces modificatrices de réseau ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,...) qui le rendent très fluide aux températures d'essai de 1200 et 1300°C. Il est donc utilisé en fibrage à une température « modérée », de l'ordre de 1050°C. Par ailleurs, comme il ne contient que très peu d'oxydant actif, la pression partielle d'oxygène du verre au contact des alliages base chrome, réducteurs, doit donc rapidement diminuer. La diffusion de l'oxygène dans le verre étant un phénomène lent [132], le redox du milieu verre près de l'alliage augmente donc rapidement.

Dans ces conditions les alliages base chrome ne peuvent rester passifs très longtemps. La fine couche de  $Cr_2O_3$  observable après 2 heures d'immersion dans ce verre à 1200°C, n'est ainsi plus visible après 20 heures. Elle se transforme en composés du chrome à l'état réduit comme (chrome +II dissous) ou en borures de chrome (et de tantale).

La phase de Laves contenant du tantale a un comportement cathodique marqué et à ce titre s'oxyde préférentiellement. Les vitesses d'oxydation obtenues sont alors élevées et ne permettent donc pas d'envisager l'utilisation de ces matériaux pour le fibrage dans ce type de verre.

Le verre *THA*, très haute alumine donc plus « réfractaire » que le verre *C3*, ne peut être fibré qu'à partir de 1200pC, compte tenu de sa viscosité plus élevée à température équivalente. Il contient par ailleurs de l'oxyde de fer au degré +III, à hauteur de 5 % massique environ, ce qui lui confère un caractère oxydant marqué. Le fer au degré +III est un oxydant cinétiquement actif qui permet donc de maintenir un potentiel d'oxydoréduction du verre élevé (« redox » faible, au sens verrier du terme) et donc de stabiliser le degré +III du chrome qui est le plus insoluble.

Les alliages base chrome étudiés présentent donc un caractère plutôt passif dans ce type de verre. Une couche de chromine est identifiée à la surface des pièces et les vitesses de corrosion mesurées sont très faibles et généralement comprises dans la plage d'incertitude de la mesure. La présence de la phase *Cr<sub>2</sub>Ta* dans l'alliage, ne semble pas préjudiciable à une bonne tenue à la corrosion dans ce milieu à 1200°C. Les vitesses de corrosion mesurées sont semblables à celles observées pour les alliages base cobalt mais l'évolution microstructurale de la zone affectée par l'oxydation est toutefois moins marquée que pour ces alliages.

Les essais électrochimiques montrent cependant que la chromine formée à 1200pC à l'aplomb des alliages CrTa1 n'est pas réellement protectrice. La passivation est difficile à obtenir par polarisation et l'alliage reste non protégé. Les valeurs de résistance de polarisation évaluées dans ces conditions sont toutefois paradoxalement élevées ( $50 \Omega \times cm^2$ ) et supérieures à celle du chrome pur. Ce résultat peut trouver son origine dans l'enrichissement en molybdène de la zone superficielle suite à l'oxydation sélective du chrome. La cinétique associée au transfert de charge peut s'en trouver modifiée, sachant par ailleurs que le molybdène est connu pour son bon comportement dans les verres fondus.

A 1300pC, la corrosion de l'alliage est plus marquée tout en restant à des vitesses assez faibles ( $0,3 \mu m \times h^{-1}$ ). Même si son caractère protecteur reste à montrer, une couche de chromine se forme à l'interface alliage/verre. Les faciès de corrosion ressemblent alors à ceux observés lors de l'étude de l'oxydation à l'air à 1300pC.

On peut donc conclure de cet ensemble de résultats que les alliages binaires Cr-Ta résistent aussi bien que le chrome pur à la corrosion par le verre oxydant *THA* à 1200°C. Ils sont passifs jusqu'à 1200pC et leur vitesse de corrosion reste limitée à 1300pC. La présence du Ta même sous la forme de précipités grossiers de *Cr<sub>2</sub>Ta* n'affecte pas le comportement général. Pour l'alliage CrTa1 contenant du molybdène, l'alliage est parfois passif (immersion), parfois

actif (essais électrochimiques). Dans tous les cas, cet alliage est difficilement passivable par polarisation.

Les résultats des essais de préoxydation ont montré que ce prétraitement qui correspond d'ailleurs davantage aux conditions réelles d'utilisation pouvait être bénéfique. Dans le cas de CrTa1 notamment, une couche de chromine compacte protège l'alliage du contact verre. L'efficacité de la préoxydation dépend toutefois fortement des conditions dans lesquelles elle est effectuée, et de l'adhérence des couches formées lors de l'immersion dans le verre. Compte tenu de l'amélioration spectaculaire qu'il peut apporter, le traitement initial de préoxydation mérite d'être optimisé. Ce point n'a malheureusement pu être étudié faute de temps, et mériterait d'être abordé dans des études ultérieures.

---

## Conclusions générales et perspectives

---

Les voies de développement d'alliages à très fortes teneurs en chrome ont été explorées au cours de ce travail de thèse en se basant sur la métallurgie mise en œuvre pour les alliages base cobalt utilisés aujourd'hui ; à savoir des procédés qui requièrent la fusion des matières premières.

Les températures de fusion des métaux utilisés ont rendu l'élaboration particulièrement difficile même lorsque des moyens de forte puissance ont été mis en œuvre (four à induction, à arc). Lorsque celles-ci ont pu être atteintes, la qualité des lingots n'a pas toujours été au rendez-vous et les microstructures obtenues variables. L'aménagement en cours de thèse d'un système d'aspiration sur le four à induction du LCSM a permis d'obtenir des microstructures reproductibles. La caractérisation physico-chimique des échantillons et leur comparaison a alors été possible.

Au cours de ce travail, l'étude du comportement en oxydation du chrome pur à 1300°C a constitué une étape nécessaire car insuffisamment abordé dans la littérature. A cette température, cet élément se nitre massivement sous air et les expériences menées sous diverses atmosphères ont mis en évidence l'importance des phénomènes de relaxation des contraintes de croissance de la couche d'oxyde. Une étude sur des alliages binaires Cr-Si a par ailleurs démontré que Si empêche de manière durable l'azote de pénétrer dans le chrome. La raison semble liée à la formation d'îlots cicatrisants de silice à l'interface alliage-chromine ainsi qu'à la formation d'une phase  $Cr_3Si$  pour les nuances les plus riches en silicium, deux observations qui ont pu être faites au cours de ce travail. On peut supposer également que le silicium modifie le réseau cristallin et rend la diffusion de l'azote plus difficile. L'ajout de silicium s'est donc révélé indispensable pour éviter cette nitruration.

Les propriétés mécaniques à haute température, point que nous pensions le plus faible au démarrage de ce travail, ont pu être renforcées par solutions solides et par précipitations. L'étude de trois familles d'alliages pour lesquels le type de renfort diffère a permis de sélectionner le meilleur couple matrice/précipité sur la base microstructure et propriétés en oxydation. De ces résultats sont issus les alliages Cr- $Cr_2Ta$  que nous avons optimisés à la fois du point de vue de la résistance mécanique à chaud et de leur comportement en oxydation à l'air.

Ces alliages sont biphasés à l'issue de leur élaboration lorsque du silicium est ajouté pour palier aux problèmes de nitruration. La solution solide de chrome est alors sursaturée et un traitement thermique assure la précipitation secondaire durcissante au cœur de cette phase. Nous avons montré que la structure obtenue est alors particulièrement stable même après 250 heures à 1300°C. La coalescence des précipités est alors très faible et les propriétés mécaniques qui en découlent peuvent être assurées sur le long terme. Ces dernières sont bien supérieures à celles qui peuvent être obtenues sur les alliages base cobalt utilisés aujourd'hui dans les mêmes conditions. Des vitesses de fluage inférieures à  $1 \mu\text{m} \times \text{heure}^{-1}$  à 1250°C sous 31 MPa ont pu être obtenues sur des alliages de bonne qualité métallurgique. L'influence d'autres éléments d'addition comme le tungstène ou le molybdène présents en solutions solides n'affecte que peu les propriétés mécaniques à chaud. Ils ont tendance, vu qu'ils se localisent également dans les phases de Laves, à augmenter légèrement la proportion du constituant eutectique.

Du point de vue de la résistance à l'oxydation, ces alliages sont tous chromine formeurs. Des îlots de silice peuvent être présents localement sous la couche de chromine. La phase  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  finement distribuée dans ces alliages s'oxyde préférentiellement mais cette différence par rapport à la matrice reste minime, et ne nuit pas à la formation d'une couche protectrice. L'ajout de silicium prévient efficacement la nitruration de la matrice de chrome dans des conditions isothermes et la ralentit d'un facteur 5 environ en conditions cycliques. Les éléments Mo et W ne modifient pas sensiblement les propriétés en oxydation même si l'interface métal/oxyde est plus accidentée.

Par contre, la présence de molybdène semble tout à fait positive pour la résistance à la corrosion en milieu verre. En effet, l'oxydation des alliages de type CrTa1 conduit à une augmentation en molybdène à l'interface métal/oxyde qui peut avantageusement diminuer les cinétiques de transfert de charge. Les vitesses de corrosion déterminées dans le verre oxydant *THA* sont très faibles et du même ordre de grandeur que celles des alliages base cobalt. De plus, les quelques essais qui ont été menés semblent montrer que ces alliages peuvent être passivés par un traitement de préoxydation.

L'ensemble des résultats obtenus avec les alliages Cr-Ta-Si et CrTa « X » répond donc en partie au cahier des charges initial : le comportement en oxydation, la résistance à la déformation à haute température tout comme la résistance à la corrosion par le verre *THA* sont compatibles avec un usage industriel en remplacement des actuels alliages TaTiC4 et BCo84.

Toutefois, un des problèmes lié à l'utilisation du chrome n'a pu trouver de solution au cours de ce travail. Il s'agit de leur ductilité à température ambiante. Nous nous sommes en effet heurtés à cette faiblesse qui semble intrinsèque au chrome et qui conduit très fréquemment à la rupture des pièces lors de leur usinage. Malgré l'ajout de plusieurs éléments d'alliages (Mo, W, Ni) susceptibles d'améliorer cette ductilité, ce point reste le principal obstacle à l'industrialisation des alliages base chrome. Des alliages préparés par métallurgie des poudres pourraient éventuellement posséder les propriétés requises comme l'ont montré Brady *et al.* [25] mais dans ce cas les propriétés mécaniques à haute température risqueraient fort de s'infléchir.

D'autres points évoqués au cours de ce travail mériteraient davantage d'investigations.

La coexistence de plusieurs polytypes, à savoir *C15* « basse température » et *C14* « haute température » a été confirmée lors de l'analyse des spectres de diffraction des rayons X pour les échantillons CrTa4 contenant W mais pas pour ceux contenant Mo (CrTa1 et CrTa3) où seule la phase *C14* est retrouvée même après 250 heures de traitement thermique à 1300°C. Ces observations sont cohérentes avec celles de Kumar qui mentionne que la cinétique de transformation *C14* → *C15*, bien que lente dans l'absolu, est complète après 168 heures à 1300°C [131, 133]. Ses travaux stipulent que la cinétique de transformation de la phase hexagonale en cubique décroît dans l'ordre Mo, Ti et W lorsque ces atomes sont substitués au chrome. Il serait intéressant d'étudier plus en détails les mécanismes d'action des différents éléments d'ajouts sur la stabilité des différents polytypes de *Cr<sub>2</sub>Ta* et d'évaluer les cinétiques de transformation.

Un autre effet semble lié à la substitution Mo/W : la morphologie des précipités de *Cr<sub>2</sub>Ta* diffère et passe de globulaire en présence de molybdène à aciculaire en présence de tungstène. Une étude sur la cohérence matrice-précipité par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) a débuté en collaboration avec le Laboratoire d'Étude des Textures et Application aux Matériaux de l'Université Paul Verlaine (Metz) mais n'a pu aboutir faute de données cristallographiques suffisantes sur les phases de Laves. Poursuivre dans cette voie pourrait permettre de mieux comprendre le mode de renfort des différents polytypes de *Cr<sub>2</sub>Ta* à haute température.

---

## Annexes

---

### Annexe 1 : Présentation du procédé de fibrage TEL

Le procédé TEL (Laboratoire d'Essai Thermique) est industrialisé depuis 1957 et consiste à fibrer le verre par centrifugation au travers d'assiettes percées de plusieurs milliers de trous. Les fibres obtenues sont mélangées à un liant, l'ensemble étant ensuite polymérisé et pressé pour former un matériau d'isolation souple. Dans le bâtiment, ce matériau est utilisé pour l'isolation thermique et phonique, tout en répondant aux normes d'hygiène et de sécurité.

La Figure 178 présente en (a) un schéma de l'ensemble de la ligne de production de laine de verre d'isolation et en (b) le détail de la zone de production des fibres où intervient l'assiette de fibrage.

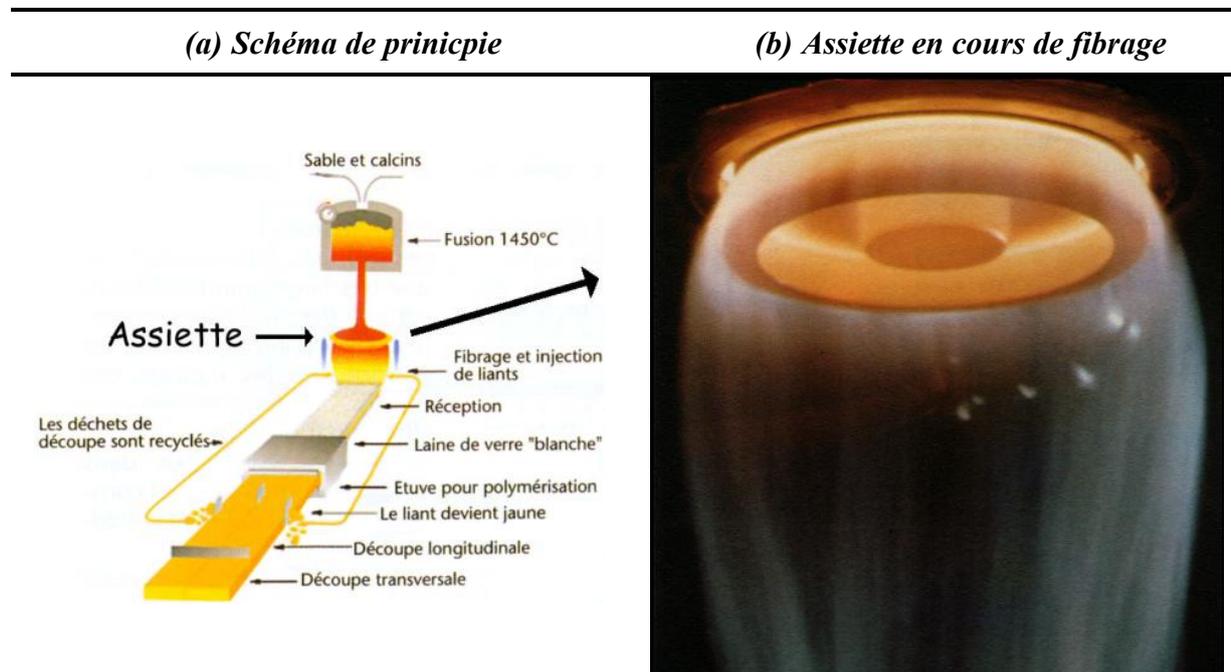


Figure 178 : Schéma d'une ligne de production de fibres d'isolation en (a) et vue de l'assiette en cours de fibrage en (b)

La Figure 179 est un schéma de principe du procédé TEL dont le détail est le suivant : le verre liquide (5) tombe à l'intérieur de l'ensemble panier + assiette (1 et 2), tournant à très grande vitesse de rotation (2000 tours par minute environ sur une assiette de diamètre 400 mm) autour de leur axe vertical. Les trous (50 environ par  $cm^2$  et de diamètre moyen 0,7 mm) présents dans la partie cylindrique du panier permettent à la force centrifuge d'entraîner le verre contre la paroi interne de l'assiette où il constitue une couche d'alimentation (6). La disposition des trous du panier assure la régularité de l'alimentation et donc l'équilibrage de l'ensemble. Toujours sous l'effet de la force centrifuge, le verre traverse les milliers de trous

de la bande de l'assiette pour former des fibres grossières. Un brûleur annulaire (3) situé au-dessus de l'extérieur de l'assiette produit une flamme verticale (4) et les gaz chauds étirent les fibres (7). Celles-ci se solidifient ensuite sous la forme de fibres de quelques micromètres de diamètre ( $\approx 3 \mu m$ ). La température de travail, fonction de la composition chimique du verre, est comprise entre  $950^{\circ}C$  et  $1200^{\circ}C$ . Elle est définie entre autres pour obtenir une viscosité compatible avec le procédé.

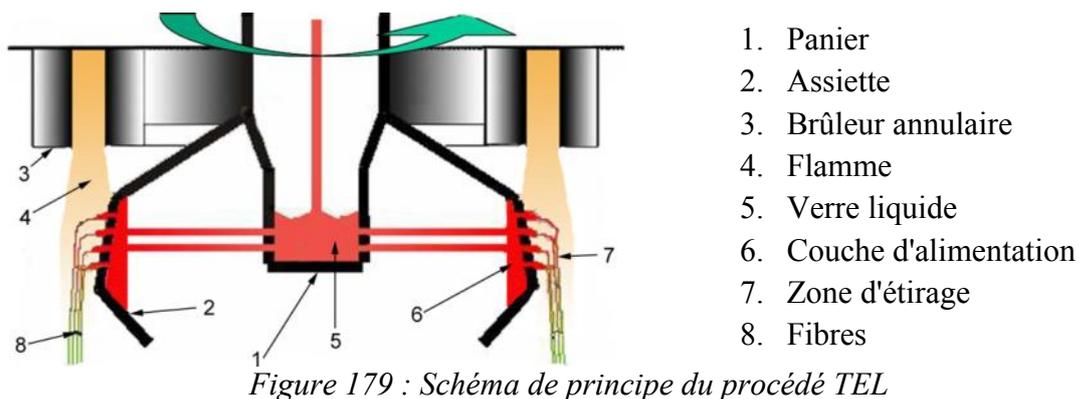


Figure 179 : Schéma de principe du procédé TEL

## Annexe 2 : Cinétiques rencontrées lors de l'oxydation

- **Oxydation parabolique**

L'effet protecteur d'une couche d'oxyde, telle que celle du chrome, n'est atteint que lorsque celle-ci est dense et compacte, ce qui limite les courts-circuits de diffusions que sont les pores résiduels, les fissures et autres décohésions. Dans ce cas, et si la quantité de gaz ne constitue pas un facteur limitant, c'est la diffusion des espèces atomiques ou ioniques à travers la couche d'oxyde qui régit la cinétique d'oxydation. Le tracé de la prise de masse (correspondant à l'introduction d'oxygène dans le substrat) en fonction du temps est alors « parabolique ». Ce modèle est schématisé selon la Figure 180 (a). Les travaux de Wagner [134] ont été à l'origine d'une des contributions majeure visant à la compréhension des mécanismes d'oxydation des métaux à haute température. Les formes différentielles et intégrales des équations associées à cette théorie sont présentées ci-après:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_{pe}}{x} \quad \text{Équation 6}$$

$$x^2 = 2 \times K_{pe} \times t + C = K'_{pe} \times t + C \quad \text{Équation 7}$$

$x$  représente l'épaisseur de la couche d'oxydes exprimée en  $\mu m$ ,  $t$  le temps d'exposition (généralement en heures)  $K_{pe}'$  et  $K_p$  des constantes paraboliques d'oxydation en  $\mu m^2 \times h^{-1}$  et  $C$  une constante d'intégration liée aux conditions initiales du problème.

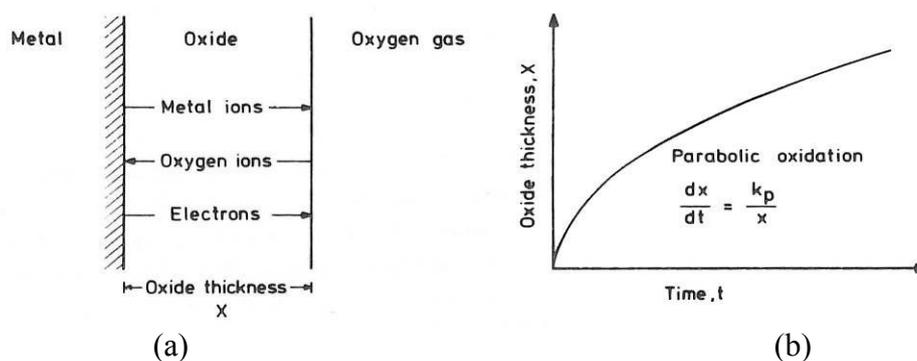


Figure 180 : Représentation schématique des processus de transports au travers d'une couche d'oxyde compacte (a) au cours d'une oxydation haute température de type parabolique (b) [62]

De telles équations peuvent également s'appliquer à la prise de masse de l'alliage rapportée à sa surface :

$$\frac{\Delta m_{oxyde}}{S} = x \times \rho_{Cr_2O_3} \times \frac{3 \times M_{O^{2-}}}{M_{Cr_2O_3}} = x \times A \quad \text{Équation 8}$$

Avec  $\frac{\Delta m_{oxyde}}{S}$  la variation de masse liée à la fixation de  $O^{2-}$  en  $g \times cm^{-2}$ ,  $\rho_{Cr_2O_3}$  la densité de la chromine en  $g \times cm^{-3}$ ,  $M_{O-}$  la masse atomique de l'oxygène en  $g \times mol^{-1}$  et  $M_{Cr_2O_3}$  la masse molaire de  $Cr_2O_3$  en  $g \times mol^{-1}$ .

Avec  $\rho_{Cr_2O_3}$  la masse volumique de l'oxyde en  $g \times cm^{-3}$  et  $\frac{\Delta m}{S}$  la prise de masse par unité surfacique d'alliage en  $g \times cm^{-2}$ . En combinant les Équation 7 et Équation 8 nous obtenons l'Équation 9 :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = 2 \times K_p \times \rho_{oxyde} \times t = 2 \times K_p \times t \quad \text{Équation 9}$$

Cette dernière équation permet d'expliquer en partie l'allure des courbes d'oxydation obtenues en thermobalance : la prise de masse, rapide dans les premiers temps de l'exposition, est ensuite nettement ralentie par l'effet barrière de l'oxyde.

- **Oxydation paralinéaire**

Certains oxydes présentent la particularité, au-delà d'une certaine température d'être sujets à une volatilisation importante lorsqu'ils sont exposés à divers environnements (air, vapeur d'eau,...).

La formation de ces oxydes volatils doit être prise en compte lors de l'analyse des courbes de thermogravimétrie puisqu'elle induit une perte de masse par rapport à l'idéalité parabolique (Équation 9). Le modèle couramment admis, dans le cas du chrome, est celui proposé par Tedmon [135]. Cet auteur intègre un terme correctif linéaire à la prise de masse enregistrée par l'appareillage de thermogravimétrie.

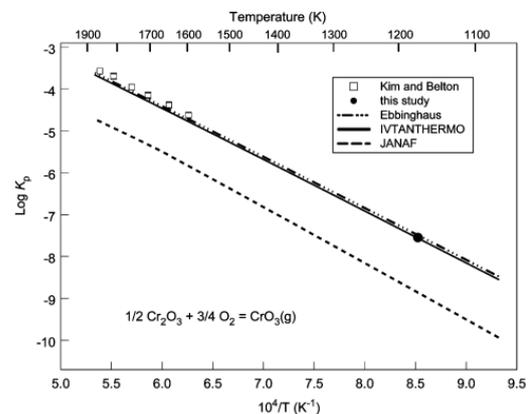


Figure 181 : Volatilisation de  $CrO_3$  à partir de  $Cr_2O_3$  solide en représentation d'Arrhenius, d'après Opila et al. [74]

La vaporisation de  $Cr_2O_3$  se produit à l'interface oxyde/gaz avec une vitesse constante. La cinétique de ce mécanisme conduisant à la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde est décrite par l'Équation 10. La perte de masse rapportée à la masse initiale de l'échantillon ne correspond alors qu'à la perte de Cr présent dans le substrat.

$$\frac{dx}{dt} = -K_{ve} \quad \text{Équation 10}$$

où  $K_{ve}$  est la constante linéaire en  $cm \times s^{-1}$ .

En combinant l'Équation 6 et l'Équation 10, la variation d'épaisseur de la couche d'oxyde au cours du temps est donnée par l'Équation 11, dont l'intégration conduit à l'expression portée à l'Équation 12 :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_{pe}}{x} - K_{ve} \quad \text{Équation 11}$$

$$t = \frac{-x}{K_{ve}} - \frac{K_{pe}}{K_{ve}^2} \times \ln(K_{pe} - K_{ve} \times x) + C \quad \text{Équation 12}$$

où  $C$  est la constante d'intégration. Celle-ci peut être calculée en utilisant les conditions limites suivantes :  $x = 0$  à  $t = 0$ . L'Équation 12 devient :

$$t = \frac{K_{pe}}{K_{ve}^2} \times \left[ -\frac{K_{ve}}{K_{pe}} \times x - \ln\left(1 - \frac{K_{ve}}{K_{pe}} \times x\right) \right] \quad \text{Équation 13}$$

Puisque la vitesse de croissance décroît au cours du temps, elle peut éventuellement conduire à la situation où la vitesse d'approvisionnement en  $Cr^{3+}$  de l'interface oxyde/gaz est contrebalancée par la vitesse de perte de  $Cr^{3+}$  par vaporisation de  $CrO_3$ . En annulant l'Équation 11, cette épaisseur limite peut être donnée par :

$$x_{lim} = \frac{K_{pe}}{K_{ve}} \quad \text{Équation 14}$$

Quand la couche d'oxyde atteint cette épaisseur limite, l'Équation 13 ne peut plus être utilisée pour décrire la cinétique d'oxydation.

De plus, si l'on considère la variation de masse due à la fixation d'ions  $O^{2-}$  par la couche d'oxyde en cours de croissance, l'Équation 11 devient :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m_{oxyde}}{S}\right)}{dt} = \frac{K'_p}{\frac{\Delta m_{oxyde}}{S}} - K'_v \quad \text{Équation 15}$$

Où:

$$K'_p = \frac{K_{pe}}{A^2} \quad \text{Équation 16}$$

$$K'_v = K_{ve} \times A \quad \text{Équation 17}$$

Et  $S$  représente la surface oxydée en  $\text{cm}^2$ ,  $\frac{\Delta m_{\text{oxyde}}}{S}$  la variation de masse liée à la fixation de  $\text{O}^{2-}$  en  $\text{g} \times \text{cm}^{-2}$ ,  $K'_p$ , la constante parabolique en  $\text{g}^2 \times \text{cm}^{-4} \times \text{s}^{-1}$  et  $K'_v$  la constante linéaire de volatilisation en  $\text{g} \times \text{cm}^{-2} \times \text{s}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  la densité de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en  $\text{g} \times \text{cm}^{-3}$ ,  $M_{\text{O}^{2-}}$  la masse atomique de l'oxygène ( $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$ ) et  $M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  la masse molaire de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en  $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$ .

D'autre part, comme la variation de masse globale de l'alliage suivie expérimentalement par thermogravimétrie,  $\frac{\Delta m}{S}$ , représente en fait la différence entre le gain de masse dû à la fixation d'ions  $\text{O}^{2-}$  et la diminution de masse due à la perte de Cr, étant donné que  $\Delta m = m_t - m_o$  où  $m_t$  est la masse instantanée de l'échantillon et  $m_o$  sa masse initiale. La variation de masse totale observée par thermogravimétrie est donc donnée par l'équation :

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{\Delta m_{\text{oxyde}}}{S} - \frac{\Delta m_{\text{Cr}}}{S} \quad \text{Équation 18}$$

où  $\frac{\Delta m_{\text{Cr}}}{S}$  représente la variation de masse associée à la perte de chrome en  $\text{g} \times \text{cm}^{-2}$  et est donnée par l'Équation 19 :

$$\frac{\Delta m_{\text{Cr}}}{S} = K'_v \times t = K'_v \times t \times \frac{2 \times M_{\text{Cr}}}{3 \times M_{\text{O}^{2-}}} = K'_v \times t \times B \quad \text{Équation 19}$$

avec  $M_{\text{Cr}}$  la masse atomique du chrome en  $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$ .

La combinaison des Équation 15, Équation 18 et Équation 19 conduit à l'Équation 20.

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S} + K'_v \times t \times B\right)}{dt} = \frac{K'_p}{\left(\frac{\Delta m}{S} + K'_v \times t \times B\right)} - K'_v \quad \text{Équation 20}$$

Finalement, la différenciation partielle de l'Équation 20 nous donne :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = \frac{K'_p}{\left(\frac{\Delta m}{S} + K'_v \times t \times B\right)} - K'_v \times (1 + B) \quad \text{Équation 21}$$

La représentation de  $\frac{\Delta m}{S}$  en fonction de  $\frac{1}{\left(\frac{\Delta m}{S} + K'_v \times t \times B\right)}$  conduit à une fonction linéaire

avec  $K'_p$  pour pente et  $K'_v \times (1 + B)$  comme ordonnée à l'origine, si  $K'_v$  est bien choisie.

## Annexe 3 : Analyse Rietveld

- L'affinement

Le logiciel Fullprof\_Suite [136, 137] a été utilisé pour des affinements avec contraintes de maille (profile matching) ou pour des affinements Rietveld.

- Contrainte de maille (profile matching)

Le mode 'profile matching' est utilisé pour vérifier les solutions données par la procédure d'indexation. Cette routine permet également l'extraction des intensités. Dans le logiciel Fullprof\_Suite, l'extraction des intensités est réalisée en utilisant la méthode de 'Pawley' [138]. C'est une méthode basée sur les affinements par moindres carrés. L'autre grande méthode, la méthode de 'Le Bail' [139], est une méthode itérative mais n'est pas utilisée par Fullprof\_Suite.

- L'affinement Rietveld

Cette méthode [140] consiste à minimiser la quantité  $\chi^2$ . Des contraintes dites 'douces' sur les distances inter atomiques et les angles directs peuvent être imposées. Les différents critères statistiques rencontrés pour les affinements sont reportés ci-dessous.

$$R_p = 100 \times \left[ \frac{\sum_i |Y_{O_i} - Y_{C_i}|}{\sum_i |Y_{O_i}|} \right]$$

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i |Y_{O_i} - Y_{C_i}|^2}{\sum_i w_i |Y_{O_i}|^2}}$$

$$R_{Bragg} = 100 \times \left[ \frac{\sum_k |I_{O_k} - I_{C_k}|}{\sum_k |I_{O_k}|} \right]$$

$$R_F = 100 \times \left[ \frac{\sum_k |F_{O_k} - F_{C_k}|}{\sum_k |F_{O_k}|} \right]$$

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$$

Avec  $Y_{O_i}$  et  $Y_{C_i}$ , les intensités observées et calculées du diffractogramme pour chaque point  $i$ ,  $I_{O_k}$  et  $I_{C_k}$ , les intensités intégrées observée et calculée pour chaque pic de Bragg  $k$ .

$F_{O_k}$  et  $F_{C_k}$ , les facteurs de structures observées et calculées pour chaque pic de Bragg  $k$ . Pour la modélisation des profils, la fonction de Thompson-Cox-Hastings (fonction pseudo-Voigt convoluée avec la fonction d'asymétrie due à la divergence axiale) a souvent été utilisée. C'est la fonction 7 dans le logiciel Fullprof\_Suite.

---

## Bibliographie

---

- [1] S. Michon, *Optimisation métallurgique et mécanique de superalliages base cobalt pour usage verrier à 1200°C*, Thèse de l'Université Henri Poincaré (Nancy I), 2004.
- [2] J. Di Martino, *Oxydation à haute température et corrosion par le verre C3 de superalliages base cobalt*, Thèse de l'Université Henri Poincaré (Nancy I), 2002.
- [3] S. Diliberto, *Elaboration et caractérisation d'alliages réfractaires pour la fusion du verre: alliages MoWCr, alliages base Ni "bi-ODS"*, Thèse de l'Université Henri Poincaré (Nancy I), 2000.
- [4] O. Kessler, *Alliages réfractaires résistants à la corrosion par le verre fondu: synthèse et caractérisation*, Thèse de l'Université Henri Poincaré (Nancy I), 1997.
- [5] Webelements. *Chromium: historical information*. 2009 [cited 02/02/2009]; Available from: <http://www.webelements.com/chromium/history.html>.
- [6] P. Paul et J. Amiel, *Chrome - Complexes du chrome - Molybdène - Tungstène - Hétéropolyacides*. Paris : Masson ed. Nouveau traité de chimie minérale. Vol. 14. 1959.
- [7] A. Defrance, *Métallurgie du chrome*. Techniques de l'Ingénieur, Matériaux Métalliques, 2006, p. M2 245-241/215.
- [8] P. Benaben, *Chromage*. Techniques de l'Ingénieur, Traitements des métaux, 1997, p. M1 615-611 630.
- [9] EnvironmentalChemistry.com. *Element Chromium – Cr*. [cited 02/02/2009]; Available from: <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Cr.html>.
- [10] H.J. Van Rijn et H.L. Alberts, *Elastic constants of chromium in the single Q-domain state*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1983. 13(7), p. 1559-1570.
- [11] D.I. Bolef et J. De Klerk, *Anomalies in the elastic constants and thermal expansion of chromium single crystals*. Physical Review, 1963. 129(3), p. 1063-1067.
- [12] P. Mazot et J. De Fouquet, *Determination of elastic constants of nickel superalloy AM1 from room temperature to 1100 Deg by the resonance method*. 1992. 89(3), p. 165-170.
- [13] A.H. Sully, E.A. Brandes et K.W. Mitchell, *The effect of temperature and purity on the ductility and other properties of chromium*. 1953. 81, p. 585-597; (Paper No 1479).
- [14] R. Wadsack, R. Pippin et B. Schedler, *The effect of pre-deformation on the ductility of chromium*. Journal of Nuclear Materials, 2002. 307-311(1 SUPPL.), p. 701-704.
- [15] H. Stamm, M.R. Bonansinga, F. Dos Santos Marques, P. Hähner, H. Kolbe et A. Volcan, *Thermomechanical characteristics of low activation chromium and chromium alloys*. Journal of Nuclear Materials, 1998. 258-263(PART 2 B), p. 1756-1761.
- [16] H. Stamm, U. Holzwarth, F. Lakestani, R. Valiev, V. Provenzano et A. Volcan, *Thermomechanical characteristics of the low activation materials chromium and Cr-5Fe-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloy*. Journal of Nuclear Materials, 2000. 283-287(PART I), p. 597-601.
- [17] Y.F. Gu, H. Harada et Y. Ro, *Chromium and chromium-based alloys: Problems and possibilities for high-temperature service*. JOM, 2004. 56(9), p. 28-33.
- [18] F. Henderson, S.T. Quaass et H.L. Wain, *The fabrication of chromium and some dilute chromium-base alloys*. 1954. 83(Paper No. 1577), p. 126-132.
- [19] H.L. Wain et F. Henderson, *Room-temperature brittleness of chromium*. 1953. 66B, p. 515-517.
- [20] H.L. Wain, F. Henderson et S.T.M. Johnstone, *A study of the room-temperature ductility of chromium*. 1954. 83, p. 133-142; Paper No 1578.
- [21] W.H. Smith et A.U. Seybolt, *Ductile chromium*. 1956. 103, p. 347-352.
- [22] W.H. Smith et A.U. Seybolt, *Effects of impurities on the ductility of chromium*. 1957, p. 169-179.
- [23] C.L. Briant, K.S. Kumar, N. Rosenberg et H. Tomioka, *The mechanical properties of high purity chromium*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2000. 18(1), p. 9-11.

- [24] V. Raghavan, *The Cr-Fe-N-Ni system (chromium-iron-nitrogen-nickel)*. Journal of Phase Equilibria, 1997. 18(2), p. 158-172.
- [25] M.P. Brady, I.M. Anderson, M.L. Weaver, H.M. Meyer, L.R. Walker, M.K. Miller, D.J. Larson, I.G. Wright, V.K. Sikka, A. Rar, G.M. Pharr, J.R. Keiser et C.A. Walls, *Nitrogen impurity gettering in oxide dispersion ductilized chromium*. Materials Science and Engineering A, 2003. 358(1-2), p. 243-254.
- [26] U. Holzwarth et H. Stamm, *Mechanical and thermomechanical properties of commercially pure chromium and chromium alloys*. Journal of Nuclear Materials, 2002. 300(2-3), p. 161-177.
- [27] Y.F. Gu, Y. Ro et H. Harada, *The possibility of Cr-base alloys for high-temperature applications*. Materials Science Forum (2005) Beijing.
- [28] R. Wadsack, R. Pippan et B. Schedler, *Structural refinement of chromium by severe plastic deformation*. Fusion Engineering and Design, 2003. 66-68, p. 265-269.
- [29] D.L. Anton et D.M. Shah, *Prospects, promises and properties of refractory intermetallics*. Materials Research Society Symposium - Proceedings (1993) Boston, MA, USA: Publ by Materials Research Society.
- [30] Y.F. Gu, Y. Ro et H. Harada, *Tensile properties of chromium alloyed with silver*. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2004. 35 A(10), p. 3329-3331.
- [31] G. Kunschert, W. Glatz, M. Janousek, R. Zach, M.P. Brady et I.G. Wright, *Industrial Scale-Up of a Ductile Cr-MgO - Alloy*. 16<sup>th</sup> International Plansee Seminar (2005) Reutte, Tyrol, Austria.
- [32] D.M. Scruggs, *Chromium composites are ductile*. 1962. 56(7), p. 115-117.
- [33] D.M. Scruggs, *Physical and chemical effects of dispersed spinel in chromium in the presence of nitrogen*, Thèse de 1967.
- [34] D.M. Scruggs, L.H. Van Vlack et W.M. Spurgeon, *Reaction between nitrogen and spinel in chromium*. 1968. 51(9), p. 473-481.
- [35] O.N. Carlson, L.L. Sherwood et F.A. Schmidt, *The effect of low percentage alloying additions on the ductility of iodide chromium*. Journal of the Less Common Metals, 1964. 6(6), p. 439-450.
- [36] Y.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson et A.V. Trefilov, *Role of precipitates of close packed phases in the 'rhenium effect'*. TMS Annual Meeting (1997) Orlando, FL, USA: Minerals, Metals & Materials Soc (TMS).
- [37] N.I. Medvedeva, Y.N. Gornostyrev et A.J. Freeman, *Carbon stabilized Al<sub>5</sub>Cr<sub>3</sub>Re precipitates and ductility enhancement of Cr-based alloys*. Acta Materialia, 2002. 50(10), p. 2471-2476.
- [38] C.Y. Cui, Y.F. Gu, D.H. Ping, H. Harada, M. Osawa et A. Sato, *Effects of Ru additions on the microstructure and phase stability of Ni-base superalloy, UDIMET 720LI*. 2006. 37A(2), p. 355-360.
- [39] Y.F. Gu, H. Harada, Y. Ro et T. Kobayashi, *Microstructural evolution and mechanical properties of Cr-Ru alloys*. 2005. 36A(3), p. 577-582.
- [40] R.H. Tien, J.H. Zhu, C.T. Liu et L.R. Walker, *Effect of Ru additions on microstructure and mechanical properties of Cr-TaCr<sub>2</sub> alloys*. Intermetallics, 2005. 13(3-4), p. 361-366.
- [41] M.P. Brady et P. Sachenko, *Effects of Fe on the oxidation/internal nitridation behavior and tensile properties of Cr and oxide dispersion ductilized Cr*. Scripta Materialia, 2005. 52(9), p. 809-814.
- [42] M.P. Brady, C.T. Liu, J.H. Zhu, P.F. Tortorelli et L.R. Walker, *Effects of Fe additions on the mechanical properties and oxidation behavior of Cr<sub>2</sub>Ta Laves phase reinforced Cr*. Scripta Materialia, 2005. 52(9), p. 815-819.
- [43] Y. Ro, Y. Koizumi, S. Nakazawa, T. Kobayashi, E. Bannai et H. Harada, *Development of Cr-base alloys and their compressive properties*. Scripta Materialia, 2002. 46(5), p. 331-335.
- [44] S. Diliberto, O. Kessler, C. Rapin, P. Steinmetz et P. Berthod, *Development of chromia forming Mo-W-Cr alloys: Synthesis and characterization*. Journal of Materials Science, 2002. 37(15), p. 3277-3284.
- [45] S. Diliberto, C. Rapin, P. Steinmetz, M. Vilasi et P. Berthod, *Oxidation of chromia forming molybdenum-tungsten based alloys*. Journal of Materials Science, 2003. 38(9), p. 2063-2072.
- [46] C.T. Liu, J. Stringer, J.N. Mundy, L.L. Horton et P. Angelini, *Ordered intermetallic alloys: An assessment*. Intermetallics, 1997. 5(8), p. 579-596.

- [47] C.T. Liu, J.H. Zhu, M.P. Brady, C.G. McKamey et L.M. Pike, *Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys*. Intermetallics, 2000. 8(9-11), p. 1119-1129.
- [48] M. Venkatraman et J.P. Neumann, *The Cr-Ta (chromium-tantalum) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1987. 8(2), p. 112-116.
- [49] M.P. Brady, J.H. Zhu, C.T. Liu, P.F. Tortorelli, L.R. Walker, C.G. McKamey, J.L. Wright, C.A. Carmichael, D.J. Larson, M.K. Miller et W.D. Porter, *Intermetallic reinforced Cr alloys for high-temperature use*. Materials at High Temperatures, 1999. 16(4), p. 189-193.
- [50] Y.X. Chen, C.Y. Cui, L.L. He, J.T. Guo et D.X. Li, *Theoretical and experimental studies of the dislocation structure at the NiAl-Cr(Mo) interfaces*. Materials Letters, 2000. 44(3), p. 186-191.
- [51] B. Zeumer, W. Wunnike-Sanders et G. Sauthoff, *Mechanical properties and high-temperature deformation behaviour of particle-strengthened NiAl alloys*. Materials Science and Engineering A, 1995. A192-19(pt 2), p. 817-823.
- [52] J.T. Guo, C.Y. Cui, Y.X. Chen, D.X. Li et H.Q. Ye, *Microstructure, interface and mechanical property of the DS NiAl/Cr(Mo,Hf) composite*. Intermetallics, 2001. 9(4), p. 287-297.
- [53] J.T. Guo, K.W. Huai et H.T. Li, *Significant improvement of mechanical properties in NiAl-Cr(Mo)/Hf alloy by suction casting and subsequent hot isostatic pressing*. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2007. 38(1), p. 35-43.
- [54] K.W. Huai, J.T. Guo, X.H. Du et R. Yang, *Microstructure and mechanical properties of NiAl-Cr(Mo)/Hf alloy prepared by injection casting*. Materials and Design, 2007. 28(6), p. 1940-1944.
- [55] R. Rablbauer, R. Fischer et G. Frommeyer, *Mechanical properties of NiAl-Cr alloys in relation to microstructure and atomic defects*. Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques, 2004. 95(6), p. 525-534.
- [56] N. Dupin, I. Ansara et B. Sundman, *Thermodynamic re-assessment of the ternary system Al-Cr-Ni*. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2001. 25(2), p. 279-298.
- [57] W. Huang et Y.A. Chang, *Thermodynamic properties of the Ni-Al-Cr system*. 1999. 7(8), p. 863-874.
- [58] N.B. Pilling et R.E. Bedworth, *Oxidation of metals at high temperatures*. J. Inst. Metals, 1923, p. 529.
- [59] L. Antoni, A. Galerie et M. Dupeux, *In-situ determination of growth and thermal stresses in chromia scales formed on a ferritic stainless steel*. Materials and Corrosion - Werkstoffe und Korrosion, 2002. 53(7), p. 486-490.
- [60] H. Hindam et D.P. Whittle, *Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys*. Oxidation of Metals, 1982. 18(5-6), p. 245-284.
- [61] M.J. Graham et R.J. Hussey, *Characterization and growth of oxide films*. Corrosion Science, 2002. 44(2), p. 319-330.
- [62] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*. 1988: Elsevier Applied Science Publishing.
- [63] I.K. Koshelev, A.P. Paulikas, S. Uran, M.B. Beno, G. Joinings, J. Linton et B.W. Veal, *Influence of a reactive element on the growth of a thermally grown chromia scale: A grazing emission X-ray fluorescence study*. Oxidation of Metals, 2003. 59(5-6), p. 469-481.
- [64] Y. Wouters, A. Galerie et J.P. Petit, *Photoelectrochemical characterisation of chromia scales thermally grown on various substrates*. HTCPM (2008) Les Embiez.
- [65] T.A. Ramanarayanan, J.D. Mumford, C.M. Chun et R.A. Petkovic, *Transport through chromia films*. Solid State Ionics, 2000. 136-137, p. 83-90.
- [66] M. Hänsel, C.A. Boddington et D.J. Young, *Internal oxidation and carburisation of heat-resistant alloys*. Corrosion Science, 2003. 45(5), p. 967-981.
- [67] M. Kemdehoundja, J.F. Dinhut, J.L. Grosseau-Poussard et M. Jeannin, *High temperature oxidation of Ni<sub>70</sub>Cr<sub>30</sub> alloy: Determination of oxidation kinetics and stress evolution in chromia layers by Raman spectroscopy*. Materials Science and Engineering A, 2006. 435-436, p. 666-671.
- [68] M. Kemdehoundja, J.L. Grosseau-Poussard, J.F. Dinhut et B. Panicaud, *Growth stresses in  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal oxide films determined by in situ high temperature Raman spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 2007. 102(9).

- 
- [69] J. Mougín, N. Rosman, G. Lucazeau et A. Galerie, *In situ Raman monitoring of chromium oxide scale growth for stress determination*. Journal of Raman Spectroscopy, 2001. 32(9), p. 739-744.
- [70] A.M. Huntz, *Stresses in NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide scales*. Materials Science and Engineering A, 1995. A201(1-2), p. 211-228.
- [71] H. Buscail, Y.P. Jacob, M.F. Stroosnijder, E. Caudron, R. Cueff, F. Rabaste et S. Perrier, *X-ray diffraction to study the oxidation mechanism of chromium at elevated temperatures*. Materials Science Forum (2004) Les Embiez.
- [72] Y.W. Kim et G.R. Belton, *The Thermodynamics of Volatilization of Chromic Oxide: Part I. The Species CrO<sub>3</sub> and CrO<sub>2</sub>OH*. Metall Trans, 1974. 5(8), p. 1811-1816.
- [73] C. Gindorf, L. Singheiser et K. Hilpert, *Vaporisation of chromia in humid air*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. 66(2-4), p. 384-387.
- [74] E.J. Opila, D.L. Myers, N.S. Jacobson, I.M.B. Nielsen, D.F. Johnson, J.K. Olminky et M.D. Allendor, *Theoretical and experimental investigation of the thermochemistry of CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(g)*. Journal of Physical Chemistry A, 2007. 111(10), p. 1971-1980.
- [75] E.J. Opila, N.S. Jacobson, D.L. Myers et E.H. Copland, *Predicting oxide stability in high-temperature water vapor*. JOM, 2006. 58(1), p. 22-28.
- [76] N. Jacobson, D. Myers, E. Opila et E. Copland, *Interactions of water vapor with oxides at elevated temperatures*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. 66(2-4), p. 471-478.
- [77] P.Y. Hou et J. Stringer, *Effect of reactive element additions on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales*. Materials Science and Engineering A, 1995. A202(1-2), p. 1-10.
- [78] G. Simkovich, *The change in growth mechanism of scales due to reactive elements*. Oxidation of Metals, 1995. 44(5-6), p. 501-504.
- [79] S. Chevalier, G. Bonnet, J.P. Larpin et J.C. Colson, *Effects of chromia coatings on the high-temperature behavior of F17Ti stainless steel in air. Effect of rare-earth-element oxides*. Oxidation of Metals, 1997. 47(1-2), p. 53-67.
- [80] S. Chevalier, C. Valot, G. Bonnet, J.C. Colson et J.P. Larpin, *The reactive element effect on thermally grown chromia scale residual stress*. Materials Science and Engineering A, 2003. 343(1-2), p. 257-264.
- [81] S. Chevalier, G. Bonnet, J.P. Larpin et J.C. Colson, *The combined effect of refractory coatings containing reactive elements on high temperature oxidation behavior of chromia-forming alloys*. Corrosion Science, 2003. 45(8), p. 1661-1673.
- [82] S. Chevalier, G. Bonnet, P. Dufour et J.P. Larpin, *The REE: A way to improve the high-temperature behavior of stainless steels?* Surface and Coatings Technology, 1998. 100-101(1-3), p. 208-213.
- [83] D.B. Lee et G. Simkovich, *Oxidation of molybdenum-tungsten-chromium-silicon alloys*. Oxidation of Metals, 1989. 31(3-4), p. 265-274.
- [84] D.B. Lee et G. Simkovich, *Oxidation of molybdenum-chromium-palladium alloys*. Oxidation of Metals, 1990. 34(1-2), p. 13-22.
- [85] D.-B. Lee et G. Simkovich, *Oxidation behavior of molybdenum and chromium alloys*. Journal of the less-common metals, 1989. 147(1).
- [86] D.-B. Lee et G. Simkovich, *Oxidation of Mo-W-Cr-Pd alloys*. Journal of the less-common metals, 1990. 163(1), p. 51-62.
- [87] D.-B. Lee et G. Simkovich, *Oxidation resistant Mo-W-Cr-Pd alloys with palladium coatings*. Journal of the less-common metals, 1991. 169(1), p. 19-23.
- [88] K.H. Yoon, J.H. Baek, D.B. Lee, C.M. Lee et J. Choi, *High temperature oxidation of W-Mo-(29.apprx.48wt.%)Cr alloys*. J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., 1994. 32(8), p. 899-906.
- [89] M.P. Brady, P.F. Tortorelli, E.A. Payzant et L.R. Walker, *Oxidation behavior of Cr<sub>2</sub>N, CrNbN, and CrTaN phase mixtures formed on nitrided Cr and laves-reinforced Cr alloys*. Oxidation of Metals, 2004. 61(5-6), p. 379-401.
-

- 
- [90] M.P. Brady, P.F. Tortorelli et L.R. Walker, *Correlation of alloy microstructure with oxidation behavior in chromia-forming intermetallic-reinforced Cr alloys*. Materials at High Temperatures, 2000. 17(2), p. 235-241.
- [91] M.P. Brady, P.F. Tortorelli et L.R. Walker, *Water vapor and oxygen/sulfur-impurity effects on oxidation and nitridation in single- and two-phase Cr-Nb alloys*. Oxidation of Metals, 2002. 58(3-4), p. 297-318.
- [92] M.P. Brady, J.H. Zhu, C.T. Liu, P.F. Tortorelli et L.R. Walker, *Oxidation resistance and mechanical properties of Laves phase reinforced Cr in-situ composites*. Intermetallics, 2000. 8(9-11), p. 1111-1118.
- [93] R. Podor, C. Rapin, N. David et S. Mathieu, *Kinetics and mechanisms of Tantalum corrosion in glass melts*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. 151(12).
- [94] R. Podor, N. David, C. Rapin et P. Berthod, *Kinetics and mechanisms of niobium corrosion in molten glasses*. Ceramic Transactions (2004) Rochester, NY.
- [95] R. Podor, C. Rapin, N. David et P. Berthod, *Titanium corrosion in molten glasses: Part 1. Immersion tests and corrosion kinetics*. Glass Science and Technology, 2004. 77(1), p. 36-43.
- [96] C. Rapin, R. Podor, S. Michon, P. Berthod et S. Mathieu, *Titanium corrosion in molten glasses Part 2. Electrochemical study and corrosion mechanisms*. Glass Science and Technology, 2004. 77(2), p. 88-94.
- [97] J. Di Martino, S. Michon, L. Aranda, P. Berthod, R. Podor et C. Rapin, *High temperature oxidation and glass corrosion of cobalt base superalloys*. Oxydation a haute temperature et corrosion par le verre fondu de superalliages base cobalt, 2003. 28(SUPPL. 1).
- [98] J. Di Martino, S. Michon, P. Berthod, C. Rapin, R. Podor et P. Steinmetz, *Electrochemical study of cobalt-base superalloy corrosion by a molten glass: Influence of alloy microstructure and chemical composition of the glass*. Ceramic Transactions (2004) Rochester, NY.
- [99] J. Di Martino, C. Rapin, P. Berthod, R. Podor et P. Steinmetz, *Corrosion of metals and alloys in molten glasses. Part 1: Glass electrochemical properties and pure metal (Fe, Co, Ni, Cr) behaviours*. Corrosion Science, 2004. 46(8), p. 1849-1864.
- [100] A. Carton, C. Rapin, R. Podor et P. Berthod, *Corrosion of chromium in glass melts*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. 153(3).
- [101] S. Abdelouhab, *Détermination de grandeurs physico-chimiques dans les verres fondus - Relation avec le comportement en corrosion d'alliages chromine-formeurs*, Thèse de l'Université Henri Poincaré (Nancy I), 2005.
- [102] S. Abdelouhab, C. Rapin, R. Podor, P. Berthod et M. Vilasi, *Electrochemical study of chromium corrosion in  $Na_2O-xSiO_2$  melts*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. 154(9), p. 500-507.
- [103] H. Khedim, S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin et M. Vilasi, *Relationship between chromia solubility and superalloy corrosion in silicates melts - A first attempt*. HTCPM (2008) Les Embiez.
- [104] <http://www.panalytical.com/index.cfm?pid=368>. [cited 2008 3/09].
- [105] <http://www.bruker-axs.com/>.
- [106] J.L. Pouchou et F. Pichoir, *New model for quantitative X-Ray microanalysis. Part I: Application to the analysis of homogeneous samples*. Recherche Aérospatiale (English Edition), 1984(3), p. 13-38.
- [107] C. Merlet, *An accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis*. Mikrochimica Acta, 1994. 114-115(1), p. 363-376.
- [108] P. Berthod, *Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy*. Oxidation of Metals, 2005. 64(3-4), p. 235-252.
- [109] F. Zamoum, T. Benlaharche, N. David, R. Podor et M. Vilasi, *Kinetics of high temperature oxidation of  $(Nb,Co,Cr)_7Si_6$  and  $(Nb,Co,Cr)_8Si_7$  silicide compounds*. Intermetallics, 2008. 16(4), p. 498-507.
- [110] M.P. Brady, K. Weisbrod, I. Paulauskas, R.A. Buchanan, K.L. More, H. Wang, M. Wilson, F. Garzon et L.R. Walker, *Preferential thermal nitridation to form pin-hole free Cr-nitrides to protect proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates*. Scripta Materialia, 2004. 50(7), p. 1017-1022.
-

- 
- [111] J.G. Buijnsters, P. Shankar, J. Sietsma et J.J. Ter Meulen, *Gas nitriding of chromium in NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> atmosphere*. Materials Science and Engineering A, 2003. 341(1-2), p. 289-295.
- [112] K. Taneichi, T. Narushima, Y. Iguchi et C. Ouchi, *Oxidation or nitridation behavior of pure chromium and chromium alloys containing 10 mass % Ni or Fe in atmospheric heating*. Materials Transactions, 2006. 47(10), p. 2540-2546.
- [113] B. Li et B. Gleeson, *Effects of silicon on the oxidation behavior of Ni-base chromia-forming alloys*. Oxidation of Metals, 2006. 65(1-2), p. 101-122.
- [114] V.B. Trindade, U. Krupp, P.E.G. Wagenhuber et H.J. Christ, *Oxidation mechanisms of Cr-containing steels and Ni-base alloys at high-temperatures - Part I: The different role of alloy grain boundaries*. Materials and Corrosion, 2005. 56(11), p. 785-790.
- [115] R. Durham, B. Gleeson et D.J. Young, *Silicon contamination effects in the oxidation of carbide-containing cobalt-chromium alloys*. Materials and Corrosion - Werkstoffe und Korrosion, 1998. 49(12), p. 855-863.
- [116] A.M. Huntz, V. Bague, G. Beauplé, C. Haut, C. Sévêrac, P. Lecour, X. Longaygue et F. Ropital, *Effect of silicon on the oxidation resistance of 9% Cr steels*. Applied Surface Science, 2003. 207(1-4), p. 255-275.
- [117] G. Bamba, *Influence du silicium sur l'oxydation thermique des aciers inoxydables ferritiques Fe-Cr sous oxygène ou dans la vapeur d'eau*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (I.N.P.G.), 2006.
- [118] G. Bamba, Y. Wouters, A. Galerie, F. Charlot et A. Dellali, *Thermal oxidation kinetics and oxide scale adhesion of Fe-15Cr alloys as a function of their silicon content*. Acta Materialia, 2006. 54(15), p. 3917-3922.
- [119] C.T. Liu, M.P. Brady, J. Zhu et P.F. Tortorelli, *Dual-phase Cr-Ta alloys hardened with Laves phase for structural and high-temperature applications*. 2001, (U T Battelle, LLC, USA). Application: US. p. 11 pp.
- [120] T. Massalski, Binary Alloy Phase Diagram, 2<sup>nd</sup> edition, 1990. 3.
- [121] B. Sundman, B. Jansson et J.-O. Andersson, *THERMO-CALC DATABANK SYSTEM*. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 1985. 9(2), p. 153-190.
- [122] A.T. Dindale, Calphad, 1991. 15, p. 317-425.
- [123] J.N. Mundy, H.A. Hoff, J. Pelleg, S.J. Rothman, L.J. Nowicki et F.A. Schmidt, *Self-diffusion in chromium*. Physical Review B, 1981. 24(2), p. 658-665.
- [124] D. Prajitno, B. Gleeson et D.J. Young, *The cyclic oxidation behaviour of  $\alpha$ -Cr +  $\beta$ -NiAl alloys with and without trace Zr addition*. Corrosion Science, 1997. 39(4), p. 639-654.
- [125] K.H. Yoon et J. Choi, *Oxidation of W-Mo-Cr-Al alloys at 1000, 1100 and 1200°C*. 1994. 32(5), p. 545-551.
- [126] N.C. Oforka, *The thermodynamic properties and phase equilibria of Al-Cr-Ni system*, Thèse de l'Université de Sheffield (G.B.) 1983.
- [127] F. Stein, M. Palm et G. Sauthoff, *Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability*. Intermetallics, 2004. 12(7-9 SPEC. ISS.), p. 713-720.
- [128] F. Stein, M. Palm et G. Sauthoff, *Structure and stability of Laves phases part II - Structure type variations in binary and ternary systems*. Intermetallics, 2005. 13(10), p. 1056-1074.
- [129] D. Arias et J.P. Abriata, *The chromium-zirconium system*. 1986. 7(3), p. 237-244, 297-238.
- [130] T. Ohta, Y. Kaneno, H. Inoue, S. Hanada et T. Takasugi, *Phase field and room-temperature mechanical properties of the C15 Laves phase in the Zr-Ta-Cr alloy system*. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2005. 36(3), p. 583-590.
- [131] K.S. Kumar, L. Pang, C.T. Liu, J. Horton et E.A. Kenik, *Structural stability of the Laves phase Cr<sub>2</sub>Ta in a two-phase Cr-Cr<sub>2</sub>Ta alloy*. Acta Materialia, 2000. 48(4), p. 911-923.
-

- 
- [132] B. Gaillard-Allemand, A. Littner, R. Podor, C. Rapin et M. Vilasi, *Characterisation of molten glass corrosion behaviour by use of electrochemical techniques*. Journal of Corrosion Science and Engineering, 2003. 6.
- [133] K.S. Kumar et P.M. Hazzledine, *Polytypic transformations in Laves phases*. Intermetallics, 2004. 12(7-9 SPEC. ISS.), p. 763-770.
- [134] C. Wagner, *Z. physik. Chem.*, 1933. B21, p. 199-211.
- [135] C.S. Tedmon, Jr., *Effect of oxide volatilization on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr alloys*. 1966. 113(8), p. 766-768.
- [136] J. Rodriguez-Carvajal, *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B: Physics of Condensed Matter, 1993. 192(1-2), p. 55-69.
- [137] T. Roisnel et J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR : A windows tool for powder diffraction pattern analysis*. Materials Science Forum (2001) Barcelone.
- [138] G.S. Pawley, *Unit-cell refinement from powder diffraction scans*. 1981. 14(6), p. 357-361.
- [139] A. Le Bail, H. Duroy et J.L. Fourquet, *Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction*. Materials Research Bulletin, 1988. 23(3), p. 447-452.
- [140] H.M. Rietveld, *Profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. 1969. 2 (Pt. 2), p. 65-71.

### Compositions atomiques des différents alliages étudiés

at.%	Cr	W	Mo	Pt	Pd	Ni	Al	Ta	Si	Zr	Ti	Ce	La
<i>Cr pur (témoin)</i>	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-0,29 wt.% Si</i>	99,5	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-
<i>Cr-0,55 wt.% Si</i>	99	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
<i>Cr-1,21 wt.% Si</i>	98	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
<i>Cr-2,79 wt.% Si</i>	95	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-
<i>Cr-WMo 1</i>	61,8	25,1	13,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-WMo 2</i>	69,1	20,3	10,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-WMo Pt</i>	60,9	25,4	13,3	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-WMo Pd</i>	60,7	25,3	13,2	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-WMo 1-O</i>	61,8	25,1	13,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-WMo Pd-O</i>	60,7	25,3	13,2	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-5-5</i>	90	-	-	-	-	5	5	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-8-8</i>	86	-	-	-	-	8	8	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-10-10</i>	80	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-5-10</i>	85	-	-	-	-	5	10	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-5-15</i>	80	-	-	-	-	5	15	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-3Ta</i>	99,12	-	-	-	-	-	-	0,88	-	-	-	-	-
<i>Cr-6Ta</i>	98,20	-	-	-	-	-	-	1,80	-	-	-	-	-
<i>Cr-9Ta</i>	97,21	-	-	-	-	-	-	2,76	-	-	-	-	-
<i>Cr-9-1,5</i>	94,35	-	-	-	-	-	-	2,73	2,93	-	-	-	-
<i>Cr-9-3</i>	91,53	-	-	-	-	-	-	2,69	5,78	-	-	-	-
<i>Cr-4-2</i>	95,09	-	-	-	-	-	-	1,16	3,75	-	-	-	-
<i>Cr-TaZr-1</i>	96,36	-	-	-	-	-	-	1,83	-	1,81	-	-	-
<i>Cr-TaZr-2</i>	90,73	-	-	-	-	-	-	1,78	5,73	1,76	-	-	-
<i>CrTa1</i>	89,22	-	4,44	-	-	-	-	2,83	3,04	-	0,47	-	-
<i>CrTa2</i>	90,63	-	2,93	-	-	-	-	2,80	3,01	-	0,47	0,08	0,08
<i>CrTa3</i>	92,15	-	2,91	-	-	-	-	2,32	1,99	-	0,47	0,08	0,08
<i>CrTa4</i>	89,22	4,43	-	-	-	-	-	2,82	3,03	-	0,51	-	-
<i>CrTa5</i>	85,27	-	4,47	-	-	3,89	-	2,84	3,05	-	0,48	-	-
<i>CrTa6</i>	90,85	-	5,40	-	-	-	-	2,55	-	-	1,20	-	-
at.%	Cr	W	Mo	Pt	Pd	Ni	Al	Ta	Si	Zr	Ti	Ce	La

### Compositions massiques des différents alliages étudiés

wt.%	Cr	W	Mo	Pt	Pd	Ni	Al	Ta	Si	Zr	Ti	Ce	La
<i>Cr pur (témoin)</i>	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-0,29 wt,%, Si</i>	99,71	-	-	-	-	-	-	-	0,29	-	-	-	-
<i>Cr-0,55 wt,%, Si</i>	99,45	-	-	-	-	-	-	-	0,55	-	-	-	-
<i>Cr-1,21 wt,%, Si</i>	98,79	-	-	-	-	-	-	-	1,21	-	-	-	-
<i>Cr-2,79 wt,%, Si</i>	97,21	-	-	-	-	-	-	-	2,79	-	-	-	-
<i>Cr-WMo 1</i>	40	30	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-WMo 2</i>	48	26	26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-WMo Pt</i>	39	30	30	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-WMo Pd</i>	39	30	30	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-WMo 1-O</i>	40	30	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-WMo Pd-O</i>	39	30	30	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-5-5</i>	91,61	-	-	-	-	5,75	2,64	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-8-8</i>	86,44	-	-	-	-	9,29	4,27	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-10-10</i>	82,92	-	-	-	-	11,7	5,38	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-5-10</i>	88,7	-	-	-	-	5,89	5,41	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-5-15</i>	85,63	-	-	-	-	6,04	8,33	-	-	-	-	-	-
<i>Cr-3Ta</i>	97	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
<i>Cr-6Ta</i>	94	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-
<i>Cr-9Ta</i>	91	-	-	-	-	-	-	9	-	-	-	-	-
<i>Cr-9-1,5</i>	89,5	-	-	-	-	-	-	9	1,5	-	-	-	-
<i>Cr-9-3</i>	88	-	-	-	-	-	-	9	3	-	-	-	-
<i>Cr-4-2</i>	94	-	-	-	-	-	-	4	2	-	-	-	-
<i>Cr-TaZr-1</i>	91	-	-	-	-	-	-	6	-	3	-	-	-
<i>Cr-TaZr-2</i>	88	-	-	-	-	-	-	6	3	3	-	-	-
<i>CrTa1</i>	81,6	-	7,5	-	-	-	-	9	1,5	-	0,4	-	-
<i>CrTa2</i>	83,7	-	5	-	-	-	-	9	1,5	-	0,4	0,2	0,2
<i>CrTa3</i>	85,7	-	5	-	-	-	-	7,5	1	-	0,4	0,2	0,2
<i>CrTa4</i>	76,4	13,4	-	-	-	-	-	8,4	1,4	-	0,4	-	-
<i>CrTa5</i>	77,6	-	7,5	-	-	4	-	9	1,5	-	0,4	-	-
<i>CrTa6</i>	82	-	9	-	-	-	-	8	-	-	1	-	-
wt.%	Cr	W	Mo	Pt	Pd	Ni	Al	Ta	Si	Zr	Ti	Ce	La

---

## *Elaboration et caractérisation d'alliages base chrome pour applications à très haute température*

Dans l'industrie verrière, l'emploi de matériaux haute température est courant. Dans le cas particulier du fibrage du verre qui permet la réalisation des laines d'isolation et plus particulièrement des « assiettes » (spinners), les superalliages base cobalt ou base nickel sont largement employés. Ces derniers sont soumis à de nombreuses contraintes à haute température ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ) : contraintes mécaniques, contraintes chimiques qui résultent du contact avec les silicates fondus ainsi qu'à la proximité de brûleurs.

En raison de la formation d'une couche de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , les alliages actuels présentent de bonnes propriétés vis-à-vis de l'oxydation et de la corrosion par le « verre fondu ». Toutefois, au-delà de  $1200^{\circ}\text{C}$ , les propriétés mécaniques de ces alliages s'effondrent en raison de la dissolution des phases de renfort, phénomène accentué par la proximité du liquidus. Augmenter les températures de fonctionnement ne peut être envisagé qu'en changeant le matériau de base de l'alliage. Dans ce cadre, choisir le chrome est pertinent en raison des propriétés qu'il confère. Cet élément doit toutefois être allié afin de limiter sa fragilité à basse température et sa ductilité à haute température.

Dans ce travail, le comportement en oxydation du chrome à  $1300^{\circ}\text{C}$  a été étudié. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques du chrome, trois familles d'alliages ont été caractérisés. Au regard des comportements en oxydation, une seule famille d'alliages présente le potentiel nécessaire pour l'application visée. Sa caractérisation puis son optimisation microstructurale ainsi que l'étude des phénomènes rencontrés à haute température (oxydation isotherme ou cyclique, corrosion par le verre fondu, vieillissement,...) a ensuite été entreprise.

**Mots-clés :** Chrome – Alliages ; Matériaux – Effets des hautes températures ; Corrosion sèche ; Verre fondu.

---

## *Elaboration and characterization of chromium based alloys for very high-temperature applications*

In the glass making industry, high temperature materials are widely used. In the specific case of glass fiberizing (for glass wool insulation production), cobalt or nickel based alloys are used. These superalloys are part of the masterpiece of glass fiberizing: the spinner. Spinners have to operate at high temperature (aver  $1000^{\circ}\text{C}$ ) under specific conditions: mechanical stresses, chemical stresses resulting from glass melts contact and burner proximity.

Due to the formation of chromia  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , superalloys offer good properties versus oxidation and glass melts. But, when the working temperature exceeds  $1200^{\circ}\text{C}$ , the efficiency of the structural reinforcement is lost as the strengthening phases dissolve into the matrix. Increasing working temperatures can only be obtained by changing the alloys' based material. In this frame, choosing chromium alloys is relevant because of the properties it confers. However, due to its high brittleness at low temperature and its ductility at high temperature, chromium has to be alloyed with other elements.

In this work, the oxidation behavior of Cr at  $1300^{\circ}\text{C}$  was studied. In order to increase Cr properties, three different systems were characterized. Towards the oxidation behavior only one kind of Cr reinforcement is compatible with a high temperature environment. Its characterization then its microstructural optimization as well as the study of the phenomena met at high temperature (isothermal or cyclic oxidation, melted glass corrosion, ageing,...) was then begun.

**Keywords:** Chromium – Alloys; Materials – High temperature effects; Dry corrosion; Glass melt.